

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/025373 A1

- (51) 国際特許分類: G03G 9/093, 9/08 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トッパン・フォームズ株式会社 (TOPPAN FORMS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8311 東京都港区東新橋一丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010592
- (22) 国際出願日: 2003年8月21日 (21.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-243505 2002年8月23日 (23.08.2002) JP
特願2002-306897 2002年10月22日 (22.10.2002) JP
特願2003-82784 2003年3月25日 (25.03.2003) JP
特願2003-82785 2003年3月25日 (25.03.2003) JP
特願2003-82786 2003年3月25日 (25.03.2003) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江藤 桂 (ETOU, Kei) [JP/JP]; 〒105-8311 東京都港区東新橋一丁目7番3号 トッパン・フォームズ株式会社内 Tokyo (JP). 日暮 久乃 (HIGURASHI, Hisano) [JP/JP]; 〒105-8311 東京都港区東新橋一丁目7番3号 トッパン・フォームズ株式会社内 Tokyo (JP). 中山 雄介 (NAKAYAMA, Yusuke) [JP/JP]; 〒105-8311 東京都港区東新橋一丁目7番3号 トッパン・フォームズ株式会社内 Tokyo (JP). 江崎 香 (EZAKI, Kaori) [JP/JP]; 〒105-8311 東京都港区東新橋一丁目7番3号 トッパン・フォームズ株式会社内 Tokyo (JP). 木村 徹

(続表有)

(54) Title: TONER COATED WITH THIN FILM

(54) 発明の名称: 薄膜被覆トナー

(a)



(b)



(57) Abstract: A low melting point powder toner the surface of which is coated with a thermosetting resin. The powder toner allows the achievement of satisfactory anti-blocking property with no elevation of the softening temperature, resulting in fixing at a low temperature. Such an effect is markedly significant in particular when the thermoplastic resin is a urea based resin and when the powder toner is a polymerization toner. The use of the above surface coated toner having a low softening temperature and low blocking tendency results in low temperature fixing, which allows the reduction of the heat energy and time required for fixing, leading to energy saving and speed-up in a fixing step.

(57) 要約: 低融点粉体トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することで、粉体トナーの軟化温度を上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現できる。この結果、低温定着を実現でき、この効果は、熱硬化性樹脂が尿素系樹脂の場合や、粉体トナーが重合トナーの場合、特に顕著である。この様な、軟化温度およびブロッキング性が低い表面被覆粉体トナーを使用すれば、低温定着を実現できるため、定着に要する熱エネルギーを低減でき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。

WO 2004/025373 A1



(KIMURA, Toru) [JP/IP]: 〒105-8311 東京都港区東
新橋一丁目7番3号 トッパン・フォームズ株式会
社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒
107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号第16興
和ビル8階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

薄膜被覆トナー

技術分野

本発明は、樹脂により薄膜被覆された粉体トナー、特に低温で定着可能なトナーに関する。

背景技術

電子写真方式における現像剤の定着方式としては、加熱ロール等を用いる接触加熱方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式、加圧ロール等を用いる接触加圧方式、加熱加圧ロール等を用いる接触加熱加圧方式などが提案されており、実用化されている。

これらの定着方式の中でも、接触加熱方式、非接触加熱方式および接触加熱加圧方式などの加熱定着方式においては、主にトナーの軟化温度により定着温度が決定される。トナーの軟化温度が十分に低ければ定着温度を十分に下げることができ、定着温度が十分に低ければ、定着に要する熱エネルギーを低減でき定着時間を短縮できるため、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。この様な観点から、例えば、軟化温度が低い低融点トナー等が開発されている。

フラッシュ定着法では赤外線照射（フラッシュ発光）によりトナーを瞬時に加熱するため高速定着が可能であり、また、非接触な定着方式であるためトナーが定着される支持体の劣化が少ない等の理由から、近年、開発が盛んであり、例えば、高速可変プリンター等で採用されている。

フラッシュ定着法に関する先行技術文献は多数あるが、例えば特開 2

002-182432号公報に近年の開発動向が記載されている。

また、フラッシュ定着法に限らず高速定着を実現するためのトナーの開発も盛んであり、加熱定着方式で高速定着を実現するために、軟化温度が低いトナーが開発されている。トナーの軟化温度が低ければ、少量の熱によりトナーを定着できるため、定着を高速化できる。

しかしながら、軟化温度が低いトナーを使用すると、トナー同士が凝集し、搬送性が著しく低下し、ブロッキングが発生して、使用不可能となる場合がある。

一方、軟化温度が高いトナーを使用した場合、ブロッキング性は低く搬送性は良好であるが、例えば、加熱ロール定着法の場合、十分な定着を実現するには、定着温度を十分に高くする必要がある。また、トナーが付着した支持体がニップを通過する時間を十分に確保する必要があるため、定着に長時間を要する場合がある。更に、フラッシュ定着法で高速定着を実現するためには、高強度のフラッシュ光を照射する必要がある、エネルギーの消費が激しく、支持体が劣化する場合もあり、高速化に技術的な限界があった。

トナーの低凝集性（低ブロッキング性）および高速定着性を両立する手段の一つに、トナーをカプセルに内包したカプセルトナーが考えられる。カプセルトナーは表面がカプセル樹脂壁であるため、軟化温度の低い結着樹脂を用いてもトナー同士が凝集しブロッキングすることは殆どなく、十分に軟化温度の低い結着樹脂を用いることができ、色材を含有する液体を用いることもできる。

しかしながら、内包物が液体の場合、例えば、搬送時にカプセル樹脂壁が破損し内包物が飛散する恐れがある。また、内包物が樹脂の場合、樹脂などの固体をカプセル化することは、例えば、近藤 保および小石

真純著「マイクロカプセル<製法、性質、応用>」三共出版、1977年、第30～42頁に記載される様に多数提案されているが、その殆どが多核のマイクロカプセルに関するものであり、トナーの粒子径分布を殆ど変化させず、夫々のトナーを独立に薄膜の樹脂により被覆する方法は余り見受けられない。このため、所望の粒子径分布を有するトナーの製造は困難と考えられる。

一方、トナーの低凝集性（抗ブロッキング性）および高速定着性を両立する手段の一つに、表面が被覆されたトナーが考えられる。表面被覆トナーは表面が樹脂壁などであるため、軟化温度の低い結着樹脂を用いてもトナー同士が凝集しブロッキングすることは殆どなく、十分に軟化温度の低い結着樹脂を用いることができ、色材を含有する液体を用いることもできる。

例えば、特開昭55-070853号公報および特開昭58-111050号公報には、外殻がメラミン樹脂および尿素樹脂などのカプセルトナーが記載されている。また、特開昭59-166966号公報には、外殻がウレタン樹脂などのカプセルトナーが記載されている。しかしながら、これらのトナーは加圧定着法などの接触加圧方式を念頭としたものであり、ブロッキング性などは技術課題として認識されておらず、液状芯物質の実施例が含まれている。

また、特開昭57-104148号公報、特開昭61-122656号公報、特開平09-054455号公報および特開平09-006039号公報には、メラミン樹脂を使用したトナーが記載されているが、これらの例ではトナーの表面でメラミンが樹脂化されるのではなく、トナーの作製に先立ち樹脂化されたメラミンが使用されているため、トナーの表面が薄膜により実質的に被覆されるとは考え難い。

以上より、トナーを固体状態で媒体に分散させ、この状態でカプセル化反応を進行させてトナーを被覆することにより製造され、加熱ロール法などを用いる加熱定着法などの接触加熱方式やフラッシュ定着法など非接触加熱方式に好適でブロッキング性が低減されたトナーに関する開発例は見受けられない。

更に、従来のトナーの場合、加熱定着およびフラッシュ定着などの際にトナーが支持体中を高速で拡散するため、解像度が不十分な場合があり、このことは、結着樹脂がオレフィン系樹脂の場合に顕著な傾向にあった。

また、表面被膜によりトナーを表面被覆すると、ブロッキング性は低下するものの、十分な抗ブロッキング性を実現できる表面被膜を形成すると表面被覆されたトナーの軟化温度が上昇する場合があった。このため、軟化温度の低いトナーに表面被膜を施しているにも関わらず、表面被覆されたトナーの軟化温度は高温となり、定着にも高温を必要とする場合があった。

このため、トナーの表面を被覆する試みは従来より多数なされているものの、十分な抗ブロッキング性および低温定着性を両立することは困難であった。

また、熱硬化性樹脂により表面被覆されたトナーを使用すればブロッキング性は改良される。しかしながら、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを用いた場合でも、トナーの搬送性が不十分であったり、形成される画像の解像度が不十分な場合があった。

本発明者らは、これらの不具合の原因を鋭意解明した結果、トナーの形状が一因であることを見出した。即ち、トナーの真球度が低かったり、トナーの丸み度が低かったり、トナーの表面に激しい凹凸が存在すると、

トナーの搬送性が不十分となったり、形成される画像の解像度が不十分となることがある。

これらのトナーの形状に起因する不具合は粉碎トナー及び重合トナーの何れの場合でも生じ得るが、粉碎トナーの方が、真球度が低く、トナーの丸み度が低く、トナー表面の凹凸が激しい傾向にある。また、粉碎トナー及び重合トナーを比較すると、一般に、粉碎トナーの方が製造方法が簡便であり、製造費用が安価である。これらの理由から、特に、粉碎トナーの形状を制御することが要望されてきた。

電子写真方式で使用されるトナーには、大別して、粉碎トナー及び重合トナーがある。粉碎トナーは、結着樹脂にトナーの各種構成要素を溶解混練し、粉碎し、分級し、微粒子とすることで製造される。また、重合トナーは、乳化重合、懸濁重合および分散重合などの方法でモノマーを重合し、トナーの各種構成要素を含有する微粒子状の結着樹脂を作製することで製造される。

中でも、最近では、重合法により作製したトナーを使用することが多数提案されており、重合トナーは電子写真方式の現像剤として優れた性能を有しているため、本格的に実用化されつつある。また、重合法により作製したトナー1次粒子を更に凝集し集合体としてトナー2次粒子をとし、これを使用することが、例えば、特開平05-265252号公報および特開平06-329947号公報などで提案されている。この様にして得られる重合凝集トナーも、電子写真方式の現像剤として優れた性能を有しており、実用化されつつある。

しかしながら、重合トナーの場合も、トナーの低凝集性（抗ブロッキング性または低ブロッキング性）および高速定着性を両立することは一般に困難である。このため、重合トナーは高い性能を有しているにも関

わらず、不具合が生じる場合があり、重合トナーの性能を十分活かせない場合があった。

また、重合凝集トナーの場合も、低凝集性（抗ブロッキング性または低ブロッキング性）および高速定着性を両立することは一般に困難であり、重合凝集トナーは高い性能を有しているにも関わらず、不具合が生じる場合があり、重合凝集トナーの性能を十分活かせない場合があった。

発明の開示

以上の様な状況に鑑み、粉体トナーの低凝集性（低ブロッキング性）および高速定着性を両立し、所望の平均粒子径および粒子径分布を実現し、熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により実質的に連続して表面被覆された粉体トナーを実現することを本発明の目的とする。

また、加熱定着およびフラッシュ定着などの際にトナーが支持体中を拡散し過ぎることを抑制し、高い解像度を実現することを目的とする。

また、軟化温度の低いトナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いブロッキング性を両立し得る表面被覆トナーを本発明の目的とする。

更に、低い定着温度および低いブロッキング性を両立し得る表面被覆トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現することを本発明の目的とする。

更には、真球度が十分に高く、丸み度が十分に高く、表面の凹凸が少なく、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを提供し、トナーの十分な搬送性と、画像の十分な解像度を実現することを本発明の目的と

する。

また、真球度が十分に高く、丸み度が十分に高く、表面の凹凸が少ない、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを、簡便、安価および十分な生産性で製造することを本発明の目的とする。

また、本発明においては、重合トナーの低凝集性（抗ブロッキング性または低ブロッキング性）および低温定着を両立することを目的とする。

特に、軟化温度の低い重合トナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いブロッキング性の両立を本発明の目的とする。

この様に、軟化温度およびブロッキング性が低い重合トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現する。

また、重合凝集トナーの低凝集性（抗ブロッキング性または低ブロッキング性）および低温定着を両立することも本発明の目的とする。

特に、軟化温度の低い重合凝集トナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いブロッキング性の両立を本発明の目的とする。

この様に、軟化温度およびブロッキング性が低い重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現する。

上記目的を達成するための本発明によれば、軟化温度が40～150℃の粉体トナーが、熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により実質的に連続

して表面被覆された薄膜被覆トナーが提供される。

また、定着温度は145℃以下である上記の薄膜被覆トナーが提供される。

また、前記熱硬化性樹脂は尿素系樹脂またはメラミン系樹脂である上記の薄膜被覆トナーが提供される。

また、前記尿素系樹脂は、濃縮型尿素系樹脂前駆体を前記粉体トナーの表面で前記粉体トナーを溶融することなく樹脂化して形成される上記の薄膜被覆トナーが提供される。

また、前記尿素系樹脂は、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方を含む尿素系樹脂前駆体混合物を、前記粉体トナーの表面で前記粉体トナーを溶融することなく樹脂化して形成される上記の薄膜被覆トナーが提供される。

また、前記薄膜の平均膜厚は0.005～1μmである上記の薄膜被覆トナーが提供される。

また、前記粉体トナーは重合トナーである上記の薄膜被覆トナーが提供される。

また、前記重合トナーは、重合トナー1次粒子が凝集した重合トナー2次粒子である上記の薄膜被覆トナーが提供される。

また、下記の式Iで定義される真球度(DSF)

$$DSF = m / M \quad I$$

が0.85以上である上記の薄膜被覆トナーが提供される。但し、mはトナーの投影像の最小短径であり、Mは該トナーの投影像の最大長径である。

また、分散剤が溶解している水系媒体に粉体トナーを固体状態で分散

する工程と、

該分散物に熱硬化性樹脂のモノマー又はプレポリマーを混合する工程と、
該粉体トナーを熔融することなく、該原料を樹脂化して該熱硬化性樹脂
を含む薄膜を該粉体トナーの表面に被覆する工程と
を具備する薄膜被覆トナーの製造方法が提供される。

また、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を乳
化重合して粉体トナーの分散物を調製する工程と、
該粉体トナー分散物に熱硬化性樹脂の原料である熱硬化性樹脂モノマー
又は熱硬化性樹脂プレポリマーを混合する工程と、
該粉体トナーを熔融することなく、該熱硬化性樹脂モノマー又は該熱硬
化性樹脂プレポリマーを樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該粉体
トナーの表面に被覆する工程と
を具備する薄膜被覆トナーの製造方法が提供される。

更に、前記粉体トナーを凝集する工程を具備する上記の薄膜被覆トナ
ーの製造方法が提供される。

更に、前記薄膜が熱破壊されない温度範囲で過熱して前記粉体トナー
を熔融する工程を具備する上記の薄膜被覆トナーの製造方法が提供され
る。

図面の簡単な説明

図 1 は、トナーを電子顕微鏡により観察した結果である。

図 2 は、薄膜被覆トナーを説明するための模式図であり、20 はトナ
ー、21 は投影図である。
る。

図 3 は、薄膜被覆トナーを説明するための模式図であり、10 はトナ
ー、11 は投影図である。

図４は、トナーを電子顕微鏡により観察した結果である。

図５は、重合トナー１次粒子の表面を熱硬化性樹脂により薄膜被覆する方法を説明するための模式図で、１１はトナー１次粒子、３１は表面薄膜である。

図６は、重合トナー２次粒子の表面を熱硬化性樹脂により薄膜被覆する方法を説明するための模式図で、１０はトナー１次粒子、２０はトナー２次粒子、３０は表面薄膜である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

(薄膜被覆トナー)

本発明においては、熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により実質的に連続して表面被覆されたトナーであり、該薄膜被覆前の該トナーは粉体であり、該薄膜被覆前の該トナーの軟化温度は４０～１５０℃である薄膜被覆トナーが好ましい。

なお、「実質的に連続して」とは、例えば粉体状の被覆材が融着して被覆されている状態ではないことを意味し、トナーの性能が低下する程の欠損は存在しておらず、電子顕微鏡などを用いた観察により確認できる。本発明の被覆は固体表面上で原料が樹脂化されて形成されるため、実質的に連続となる。

上記の様な薄膜被覆微トナーは、分散剤が溶解している水系媒体に粉体トナーを固体状態で分散する工程と、該分散物に熱硬化性樹脂のモノマー又はプレポリマーを混合する工程と、該粉体トナーを熔融することなく、該原料を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該トナーの表面に被覆する工程と

を具備する方法により好適に製造できる。

以上の製造方法によれば、先ず、分散剤が溶解している水系媒体にトナーを固体状態で分散する。これに、被膜となる熱硬化性樹脂の原料を添加し、固体状態のトナーの表面で樹脂化する。この結果、個々のトナーを夫々に熱硬化性樹脂により薄膜被覆できる。熱硬化性樹脂の膜厚は十分に薄く、また、実質的に連続して表面に被覆される。

この場合、薄膜樹脂被膜をカプセル樹脂壁と考えれば、夫々のマイクロカプセルはトナー微粒子を1つ含む単核マイクロカプセルと考えることもできる。そして、トナーの表面には薄膜の熱硬化性樹脂壁があるため、例え、軟化温度の低いトナーの場合でも、表面に薄膜被覆を形成することによりトナー同士が凝集することを抑制できる。

更に、夫々のトナーが十分薄い樹脂薄膜で被覆されていれば、樹脂の薄膜被覆を行っても、トナーの平均粒子径および粒子径分布は殆ど変化しない。このため、薄膜を被覆する前のトナーが所望の平均粒子径および粒子径分布を有していれば、最終的に得られる薄膜被覆トナーも所望の平均粒子径および粒子径分布を有している。

よって、以上の様な薄膜被覆トナーを用いれば、トナーの低凝集性（低ブロッキング性）および高速定着性を両立でき、所望の平均粒子径および粒子径分布を実現できる。

以上の方法は、粉碎トナー及び重合トナーの何れを被覆する場合にも有効である。しなしながら、例えば乳化重合法により製造される重合トナーの場合、乳化重合法で重合トナーを製造後に引続き重合トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することにより、重合トナーを被覆工程に先立ち分離精製するなど必要がないため、良好な生産性および性能を実現できる。

即ち、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を乳化重合してトナーの分散物を調製する工程と、
該トナー分散物に熱硬化性樹脂の原料である熱硬化性樹脂モノマー又は熱硬化性樹脂プレポリマーを混合する工程と、
該トナーを溶融することなく、該熱硬化性樹脂モノマー又は該熱硬化性樹脂プレポリマーを樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該トナーの表面に被覆する工程と
を具備する薄膜被覆微トナーの製造方法が提供される。

なお、熱硬化性樹脂のモノマー又はプレポリマーは熱硬化性樹脂の原料であり、モノマーの部分重合物、モノマーの初期重合物なども使用でき、これらの混合物も使用できる。

また、必要に応じて、被覆工程後に薄膜被覆微トナーを沈降法により回収し、洗浄し、加熱乾燥する。

更に、必要に応じて、加熱乾燥工程後に薄膜被覆微トナーを解砕する。

以上の様な方法により、粉体トナーの低凝集性（低ブロッキング性）および高速定着性を両立し、所望の平均粒子径および粒子径分布を実現し、熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により実質的に連続して表面被覆された粉体トナーを、生産性良好に製造できる。

被覆後のトナーは低凝集性（低ブロッキング性）に優れることに加え、薄膜被覆前のトナーの軟化温度は40～150℃と低温である。このため、本発明の薄膜被覆粉体トナーは、加熱ロール法などを用いる加熱定着法などの接触加熱方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式などに特に好適である。

更に、本発明の粉体トナーは、熱硬化性樹脂の薄膜により実質的に連続して表面被覆されているため、加熱定着およびフラッシュ定着などの

際に芯物質のトナーが支持体中を拡散することが抑制され、高い解像度を実現できる。この優れた特性は、結着樹脂がオレフィン系樹脂の場合、特に顕著である。

(被覆樹脂)

表面薄膜は抗ブロッキング膜であると考えられ、薄膜被覆される樹脂としては、トナーの低凝集性（低ブロッキング性）および高速定着性を両立でき、所望の平均粒子径および粒子径分布を実現できるものであれば特に制限されないが、固体状のトナー上に被膜を形成するため、樹脂原料を反応場に水系媒体側からのみ供給する方式で作製できるものとされる。具体的には、*in situ*重合法、液中硬化被覆法、コアセレーション法などにより作製される被膜が好ましく、反応性などの観点から、*in situ*重合法により作製される被膜が好ましい。*in situ*重合法においては、水系媒体にのみに樹脂被膜の原料が存在しており、この原料が微粒子上で反応して樹脂化し、被膜が形成される。

被膜を構成する樹脂の種類としては、上記の様な方法で形成されるものであれば特に制限されないが、トナーの凝集を十分抑制でき成膜性に優れる等の理由から、メラミン系、尿素レゾルシン系などの尿素系、ウレタン系、アミド系、オレフィン系、ゼラチン・アラビアゴム系などを使用し、吸水性が低く貯蔵安定性に優れる等の理由から、メラミン系および尿素レゾルシン系などの尿素系などが好ましい。メラミン系樹脂および尿素レゾルシン系などの尿素系樹脂は低吸水性であるため、薄膜被覆トナーを乾燥する際に薄膜被覆トナーが結着することを抑制し、トナーの平均粒子径および粒子径分布が変化することを抑制でき、また、貯蔵中に腐敗することもない。

具体的には、被覆薄膜をメラミン樹脂から作製する場合、メチロール

化メラミン系化合物を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

また、被覆薄膜を尿素樹脂から作製する場合、メチロール化尿素系化合物を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

また、被覆薄膜をウレタン樹脂から作製する場合、アミノカルボニルモノオキシ化合物を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

また、被覆薄膜をアミド樹脂から作製する場合、アミノ酸誘導体を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

また、被覆薄膜をオレフィン樹脂から作製する場合、エチレン、プロピレン、スチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレンージビニルベンゼン等を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

なお、以上の中には熱硬化性樹脂以外の樹脂も含まれているが、必要に応じて、これらの非凝集性樹脂を使用することもできる。

これらの樹脂により十分に薄膜の被膜が個々のトナー上に形成されている場合、被覆前のトナーの平均粒子径および粒子径分布と、被覆後のトナーの平均粒子径および粒子径分布と相違は僅かとなる。そして、被覆前のトナーの体積平均粒子径としては、製造の容易性の観点から、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、一方、画像の解像度の観点から、 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。同様に、被覆後のトナーの体積平均粒子径としても、製造の容易性および被覆後の薄膜被覆トナーの回収性の観点から、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、一方、画

像の解像度の観点から、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。なお、トナーの体積平均粒子径および粒子径分布は、例えばCoulter Electronics社（英国）製コールターマルチサイザーを用いて測定できる。

また、トナー上に被覆された薄膜の平均膜厚は、被覆前のトナーの平均粒子径と被覆後のトナーの平均粒子径とから算術的に計算できる。また、薄膜被覆トナーをエポキシ樹脂中などで固定し、切断して、断面を電子顕微鏡で観察することによっても計測できる。この様にして計測される薄膜の平均膜厚は、トナー同士の凝集を十分抑制する観点から、 $0.005\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、一方、被覆後のトナーの平均粒子径および粒子径分を所望の範囲とするため、 $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.08\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

なお、トナーの要求性能上など理由から必要に応じては、 $1\mu\text{m}$ 以下とする場合や、 $0.5\mu\text{m}$ 以下とする場合もある。

（尿素系樹脂表面被覆トナー）

以上の中でも、濃縮型尿素系樹脂前駆体をトナーの表面で該トナーを溶融することなく樹脂化して形成された尿素系樹脂で表面被覆されたトナーが好ましい。

また、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方を含む尿素系樹脂前駆体混合物をトナーの表面で該トナーを溶融することなく樹脂化して形成された尿素系樹脂で表面被覆されたトナーが好ましい。

ここで「溶融」とは、加熱によりトナーが完全に溶融したり液化する場合を言い、軟化および熱変形などは含まない。加熱によりトナーが部

分的に溶融したとしても、それがトナーの軟化および変形などの程度であれば、トナーの表面に被膜を形成できるからである。

また、「樹脂化」とは、重合度が十分に高く完全な樹脂化のみならず、重合度が中程度の部分的な樹脂化も含むものであり、トナー同士の融着が阻害される程度の重合度を有する重合体を形成することを意味する。

軟化温度の十分低いトナーの表面を尿素系樹脂により被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いブロッキング性を両立し得る表面被覆トナーを実現できる。

具体的には、トナーの表面を尿素系樹脂で被覆することによる定着温度の上昇幅を、好ましくは20℃以下、より好ましくは15℃以下、更に好ましくは10℃以下に抑えることができる。

また、最終的に得られる表面薄膜被覆トナーの定着温度を、好ましくは145℃以下、より好ましくは125℃以下、更に好ましくは100℃以下とできる。

この様な、低い定着温度および低いブロッキング性を両立し得る表面被覆トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現でき、定着に要する熱エネルギーを低減でき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。

より具体的には、加熱ロール等を用いる接触加熱方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式、加熱加圧ロール等を用いる接触加熱加圧方式などの加熱定着方式において、十分に低い定着温度での定着を実現でき、定着に要する熱エネルギーを低減でき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。

この様なトナーとしては、尿素系樹脂を含んでなる薄膜により実質的

に連続して表面被覆されているものが好ましい。実質的に連続した被膜は、固体表面上で原料を樹脂化することで形成できる。

実質的に連続した被膜は、固体表面上で原料を樹脂化することで形成できる。

具体的には、分散剤が溶解している水系媒体に粉体トナーを固体状態で分散する工程と、

この分散物に濃縮型尿素系樹脂前駆体または尿素系樹脂前駆体混合物を混合する工程と、

粉体トナーを溶融することなく、濃縮型尿素系樹脂前駆体または尿素系樹脂前駆体混合物を樹脂化して尿素系樹脂を含む薄膜をトナーの表面に被覆する工程と

を具備する方法により製造できる。

以上の製造方法によれば、まず、分散剤が溶解している水系媒体にトナーを固体状態で分散する。これに、被膜となる尿素系樹脂の原料を添加し、固体状態のトナーの表面で樹脂化する。この結果、個々のトナーを夫々に尿素系樹脂により薄膜被覆できる。尿素系樹脂の膜厚は十分に薄く、また、実質的に連続して表面に被覆される。

この場合、薄膜樹脂被膜をカプセル樹脂壁と考えれば、夫々のマイクロカプセルはトナー微粒子を1つ含む単核マイクロカプセルと考えることもできる。そして、トナーの表面には薄膜の尿素系樹脂壁があるため、例えば、軟化温度の低いトナーの場合でも、表面に薄膜被覆を形成することによりトナー同士が凝集することを抑制できる。

以上の方法は、粉碎トナー及び重合トナーの何れを被覆する場合にも有効である。しなしながら、例えば乳化重合法により製造される重合トナーの場合、乳化重合法で重合トナーを製造後に引続き重合トナーの表

面を尿素系樹脂で被覆することにより、重合トナーを被覆工程に先立ち分離精製するなど必要がないため、良好な生産性および性能を実現できる。

即ち、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を乳化重合してトナーの分散物を調製する工程と、このトナー分散物に尿素系樹脂の原料である濃縮型尿素系樹脂前駆体または尿素系樹脂前駆体混合物を混合する工程と、トナーを溶融することなく、濃縮型尿素系樹脂前駆体または尿素系樹脂前駆体混合物を樹脂化して尿素系樹脂を含む薄膜をトナーの表面に被覆する工程とを具備する方法により製造できる。

また、必要に応じて、被覆工程後に薄膜被覆トナーを沈降法により回収し、洗浄し、加熱乾燥する。

更に、必要に応じて、加熱乾燥工程後に薄膜被覆トナーを解砕する。

十分な抗ブロッキング性および低温定着性を両立するため、表面被膜は濃縮型尿素系樹脂前駆体または尿素系樹脂前駆体混合物を樹脂化することで形成する。

濃縮型尿素系樹脂前駆体とは、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方とを部分縮合し、樹脂成分を所定濃度に調整したものを言う。

なお、得られる尿素系樹脂被覆トナーの性能の観点からは、尿素およびホルムアルデヒドを部分縮合することが好ましい。

部分縮合の際の仕込み比としては、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方の1モル部に対して、十分な抗ブロッキング性を実現する

観点から、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方を1.5モル部以上とすることが好ましく、1.7モル部以上がより好ましく、1.8モル部以上が更に好ましい。一方、十分な低温定着性を実現する観点から、2.5モル部以下が好ましく、2.3モル部以下がより好ましく、2.2モル部以下が更に好ましい。

また、部分縮合後の樹脂成分の濃度としては、十分な抗ブロッキング性を実現する観点から、50質量%以上が好ましく、55質量%以上がより好ましく、一方、十分な低温定着性を実現する観点から、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましい。

尿素系樹脂前駆体混合物は、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方とを含む。

また、必要に応じて、尿素、尿素誘導体、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体以外の単量体成分を共縮合させた共縮合型尿素系樹脂が好ましい場合もある。

共縮合成分としては、ハイドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール等の芳香族2価アルコール類などを使用する。

中でも、非着色性の共縮合成分が好ましく、この観点から、ハイドロキノン、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール等が好ましい。これらの共縮合成分を使用して作製された尿素系樹脂の表面被膜は、トナーの被覆工程や定着工程において安定であり、着色が少ないため好ましい。

また、固体状のトナー上に被膜を形成するため、尿素系樹脂の原料を反応場水系媒体側からのみ供給する方式で作製される。具体的には、*in situ*重合法、液中硬化被覆法、コアセルベーション法などにより作製される被膜が好ましく、反応性などの観点から、*in situ*

u 重合法により作製される被膜が好ましい。i n s i t u 重合法においては、原料が微粒子上で反応して樹脂化し、被膜が形成される。

(トナーの形状)

トナーの形状としては、下記の式 I で定義される真球度 (DSF) が 0.85 以上であるトナーが全体の 70 質量%以上を占め、熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナーが好ましい。

$$DSF = m/M \quad I$$

図 2 及び 3 にはトナーを模式的に示した。図 2 の 20 及び図 3 の 10 はトナーの模式的斜視図であり、図 2 の 21 及び図 3 の 11 が、それぞれのトナーの投影図である。

これらの図中に示した様に、m はトナーの投影像の最小短径であり、M は該トナーの投影像の最大長径であり、トナーの形状が制御され真球度が高くなるほど、DSF は大きくなり 1 に近づき、DSF が 0.85 以上のトナーが全体に占める割合は高くなる。

真球度 (DSF) が十分に高い表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを使用することにより、トナーの十分な搬送性と、画像の十分な解像度を実現できる。この観点から、真球度 (DSF) が 0.85 以上であるトナーが全体に占める割合は、80 質量%以上がより好ましく、85 質量%以上が更に好ましい。

また、下記の数式 II で定義される平均丸み度 (SFR) が 1~1.5 であり、熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナーが好ましい。

$$SFR = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(M_i^2/A_i) \times (\pi/4)] \quad II$$

図2及び3中に示した様に、 M_i は*i*番目のトナーの投影像の最大長径であり、 A_i は*i*番目のトナーの投影像の面積であり、 Σ は*i* = 1 (1番目のトナー) から *n* (*n*番目のトナー) までの総和を取ることを意味し、*n*は平均を取るために選ばれたトナーの数で100以上であり、統計的精度を向上させるために必要に応じて200以上、500以上および1000以上などとする。トナーの形状が制御され丸み度が高くなるほど、SFRは小さくなり1に近づく。

丸み度が十分に高い表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを使用することにより、トナーの十分な搬送性と、画像の十分な解像度を実現できる。この観点から、平均丸み度(SFR)は、1.4以下がより好ましく、1.3以下が更に好ましい。

また、下記の数式IIIで定義される平均表面凹凸度(SFC)が1～1.3であり、熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナーが好ましい。

$$SFC = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(P_i^2/A_i) \times (1/4 \pi)] \quad III$$

図2及び3中に示した様に、 P_i は*i*番目のトナーの投影像の周長であり、 A_i は*i*番目のトナーの投影像の面積であり、 Σ は*i* = 1 (1番目のトナー) から *n* (*n*番目のトナー) までの総和を取ることを意味し、

n は平均を取るために選ばれたトナーの数で 100 以上であり、統計的精度を向上させるために必要に応じて 200 以上、500 以上および 1000 以上などとする。トナーの形状が制御され表面の凹凸度が低下するほど、SFC は小さくなり 1 に近づく。

表面の凹凸が十分に少ない表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを使用することにより、トナーの十分な搬送性と、画像の十分な解像度を実現できる。この観点から、平均表面凹凸度 (SFC) は、1.2 以下がより好ましく、1.1 以下が更に好ましい。

以上の様なトナーは、粉碎トナー及び重合トナーの何れの場合においても有効であるが、粉碎トナーの方が、真球度が低く、トナーの丸み度が低く、トナー表面の凹凸が激しい傾向にある。また、粉碎トナー及び重合トナーを比較すると、一般に、粉碎トナーの方が製造方法が簡便であり、製造費用が安価である。これらの理由から、粉碎トナーに本発明を適用する方が改良効果が顕著な場合がある。

以上の様な形状が制御されたトナーは、分散剤が溶解している水系媒体に粉体トナーを固体状態で分散する工程と、該分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、該粉体トナーを溶融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該粉体トナーの表面に被覆する工程と、該熱硬化性樹脂が熱破壊されない温度範囲で加熱して該粉体トナーを溶融する工程とを具備する方法により製造できる。

また、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を乳重合してトナーの分散物を調製する工程と、該トナー分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、

該トナーを熔融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該トナーの表面に被覆する工程と、
該熱硬化性樹脂が熱破壊されない温度範囲で加熱して該トナーを熔融する工程と
を具備する方法により製造できる。

以上の様な製造方法においては、熱硬化性樹脂が熱破壊されず内包されているトナー成分が実質的に外部に漏洩しない温度範囲で、表面が被覆されたトナーを加熱する。この加熱工程により、内包されるトナー成分が熔融し、トナーの形状が整えられ整形される。この結果、トナーの真球度が向上し、丸み度が向上し、表面の凹凸が減少する。

よって、この工程は、表面が薄膜により被覆されたトナーの加熱整形工程と考えることができ、加熱整形するのみで簡便、安価および効率的にトナーの形状を球形に整えることができる。

なお、熱硬化性樹脂が熱破壊されず内包されているトナー成分が実質的に外部に漏洩しない温度範囲とは、例えば、熱硬化性樹脂のガラス転移温度以下が好ましく、具体的には95℃以下が好ましく、85℃以下がより好ましく、75℃以下が更に好ましい。また、低温定着が可能なトナーを念頭とする場合は、80℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましい。

一方、内包されているトナー成分を十分に熔融しトナーの形状を十分に整形する観点から、加熱整形の温度範囲としては、表面被膜が形成される前のトナーの軟化温度以上が好ましい。また、トナーの結着樹脂のガラス転移温度以上が好ましい。具体的には、35℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、45℃以上が更に好ましい。

以上の様な製造方法を採用することにより、真球度が十分に高く、丸

み度が十分に高く、表面の凹凸が少ない、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを、簡便、安価および十分な生産性で製造できる。

以上の様な方法で製造され、熱硬化性樹脂より主になる表面薄膜により被覆されたトナーを使用することにより、トナーの十分な搬送性と、画像の十分な解像度とを実現できる。

トナーを加熱して溶融し、形状を整形する工程において、内包されるトナーが実質的に漏洩しないためには、トナーの表面が実質的に連続した薄膜により被覆されていることが好ましい。

実質的に連続した被膜は、固体表面上で原料を樹脂化することで形成できる。このため、薄膜被覆前のトナーは常温において粉体であり、表面被膜を形成している際にも粉体であることが好ましい。

具体的には、分散剤が溶解している水系媒体に粉体トナーを固体状態で分散し、この分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合し、粉体トナーを溶融することなく熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して薄膜をトナーの表面に被覆する。

この製造方法によれば、まず、分散剤が溶解している水系媒体にトナーを固体状態で分散する。これに、被膜となる熱硬化性樹脂の原料を添加し、固体状態のトナーの表面で樹脂化する。この結果、個々のトナーを夫々に熱硬化性樹脂により薄膜被覆できる。熱硬化性樹脂の膜厚は十分に薄く、また、実質的に連続して表面に被覆される。

薄膜樹脂被膜をカプセル樹脂壁と考えれば、夫々のマイクロカプセルはトナー微粒子を1つ含む単核マイクロカプセルと考えることもできる。そして、トナーの表面には薄膜の熱硬化性樹脂壁があるため、例えば、軟化温度の低いトナーの場合でも、表面に薄膜被覆を形成することによりトナー同士が凝集することを抑制できる。

以上の方法は、粉碎トナー及び重合トナーの何れを被覆する場合にも有効である。しなしながら、例えば乳化重合法により製造される重合トナーの場合、乳化重合法で重合トナーを製造後に引続き重合トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することにより、重合トナーを被覆工程に先立ち分離精製するなど必要がないため、良好な生産性および性能を実現できる。

即ち、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を乳化重合してトナーの分散物を調製し、このトナー分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合し、トナーを溶融することなく熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して薄膜をトナーの表面に被覆する。

また、必要に応じて、被覆工程後に薄膜被覆トナを沈降法により回収し、洗浄し、加熱乾燥する。

更に、必要に応じて、加熱乾燥工程後に薄膜被覆トナを解砕する。

(結着樹脂)

結着樹脂はトナーの構成要素を十分結着し、トナーの良好な定着性および帯電性などを実現するものであれば特に制限されないが、ビニルアルコール系樹脂、ビニルエーテル系樹脂、ビニルブチラール系樹脂、ウレタン系樹脂、エステル系樹脂、エポキシ系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エチレン系樹脂およびプロピレン系樹脂などのオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アミド系樹脂、ビニルトルエン重合体、マレイン酸重合体、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂、ワックス類；これらの樹脂の単量体成分の共重合体などを使用し、必要に応じて複数の樹脂を併用することもできる。

中でも、フラッシュ定着法を念頭とする場合は、エステル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、オレフィン系樹脂などが好ましく、これらの樹脂を構成する単量体からなる共重合体、これらの樹脂のアロイ等も使用できる。

また、解像度の観点からは、エチレン系樹脂およびプロピレン系樹脂などのオレフィン系樹脂が好ましい。

例えば、エステル系樹脂の場合、アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等を使用する。

また、必要に応じて、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のジオール類；ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等の2価のアルコール；ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、

トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコールを使用することもでき、以上のアルコール成分を2種以上併用することもできる。

また、酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、これらの無水物などを使用し、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、*n*-ブチルコハク酸、*n*-ブテニルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソブテニルコハク酸、*n*-オクチルコハク酸、*n*-オクテニルコハク酸、*n*-ドデシルコハク酸、*n*-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル等の2価のカルボン酸を使用し、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸などの3価以上のカルボン酸成分も使用できる。

なお、エステル系樹脂の形成反応を促進するために、例えば、酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用することもできる。

一方、スチレン系樹脂およびスチレン系樹脂の単量体成分の共重合体の具体例としては、ポリスチレン、ポリ-*p*-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びスチレン誘導体のホモポリマー；スチレン-*p*-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエ

チルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体などのスチレン系共重合体などを使用する。

更に、架橋構造を有する樹脂を結着樹脂として使用することもできる。結着樹脂の架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を使用し、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタジオールジメタクリレート等の二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物などを使用し、必要に応じて複数を併用することもできる。

なお、結着樹脂のトナー全体に占める割合は、普通、50～95質量%とする。

また、以上の様な結着樹脂には、軟化温度を低下させるために、高沸点（300℃以上）のオイル類、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、流動パラフィン、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド等を、トナー全体に対して、0.1～20質量%添加することもできる。

トナーの軟化温度は、トナーを樹脂薄膜で被覆する際にトナーが軟化することを抑制するため、40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましく、一方、定着温度を十分低温とし、また高速の定着を実現する観点から、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましく、80℃以下とする場合もある。なお、トナーの軟化温度は、例えば、JIS K 72

34に従い環球法および水銀置換法などにより測定できる。

表面被膜を被覆する前のトナーの軟化温度は、トナーを尿素系樹脂薄膜で被覆する際にトナーが軟化することを抑制するため、30℃以上が好ましく、35℃以上がより好ましく、40℃以上が更に好ましく、一方、定着温度を十分低温とし、また高速の定着を実現する観点から、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましく、80℃以下とする場合もある。

表面被膜を被覆する前のトナーの定着温度は、十分な抗ブロッキング性を実現する観点から、40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましく、一方、定着温度を十分低温とし、また高速の定着を実現する観点から、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましく、80℃以下とする場合もある。

また、以上と同様の観点から、トナー又は結着樹脂のガラス転移温度(T_g)は、10℃以上が好ましく、20℃以上がより好ましく、30℃以上が更に好ましく、一方、90℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、70℃以下が更に好ましい。

トナーは乾式トナー及び湿式トナーに大別され、乾式トナーは製造方法により粉砕トナーと重合トナーとに大別される。

粉砕トナーの製造方法としては、例えば、結着樹脂、色材、電荷制御剤、離型剤、磁性剤などの必要なトナー成分を、ヘンシェルミキサー及びボールミル等の混合機で十分に混合する。

次に、得られた混合物を、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて熔融混練し、樹脂成分を相溶させ、トナー成分を均一に分散させる。その後、得られた混練物を冷却固化し、ハンマーミ

ル及びジェットミル等で粉碎し、サイクロン及びミクロンセパレーター等で分級して造粒し、所望のトナーを得る。

さらに必要に応じて表面処理剤などを、ヘンシェルミキサー等の混合機で混合することもできる。

一方、重合トナーの製造方法としては、例えば、ディスク及び多流体ノズル等を用いて熔融混合物を空气中に霧化し球状トナー粒子を得る方法；懸濁重合法を用いて直接トナー粒子を生成する方法；単量体には可溶で得られる重合体が不要な水系有機溶剤を用い直接トナー粒子を生成する分散重合法、水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナー粒子を生成するソープフリー重合法などの乳化重合法；予め一次極性乳化重合粒子を調製後、反対電荷を有する極性粒子を加え会合させるヘテロ凝集法等を用いる。

中でも、重合性モノマーと他のトナー成分とを含むモノマー組成物を直接重合してトナー粒子を生成する方法が好ましい。また、一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着させた後、重合開始剤を用い重合させるシード重合方法も好ましい。

(重合トナー)

重合トナーの場合、重合トナー１次粒子が熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナーが好ましい。

この様な表面が熱硬化性樹脂の被膜により被覆された重合トナーは、図５に示す様に、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を重合してトナー１次粒子１１の分散物を調製する工程と、該トナー１次粒子の分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、該トナー１次粒子を熔融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜３１を該トナー１次粒子の表面に被覆す

る工程と

を具備する方法により製造できる。

また、重合トナー１次粒子の凝集体から主になるトナー２次粒子が熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナーが好ましい。

この様な表面が熱硬化性樹脂の被膜により被覆された重合凝集トナーは、図６に示す様に、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を重合してトナー１次粒子１０の分散物を調製する工程と、該トナー１次粒子を凝集しトナー２次粒子２０の分散物を調製する工程と、

該トナー２次粒子の分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、該トナー２次粒子を熔融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜３０を該トナー２次粒子の表面に被覆する工程と

を具備する方法により製造できる。

軟化温度の十分低い重合トナーおよび重合凝集トナーの表面を熱硬化性樹脂により被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いブロッキング性を両立し得る表面被覆重合トナー及び表面被覆重合凝集トナーを実現できる。

具体的には、トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することによる定着温度の上昇幅を、好ましくは２０℃以下、より好ましくは１５℃以下、更に好ましくは１０℃以下に抑えることができる。

また、最終的に得られる表面薄膜被覆トナーの定着温度を、好ましくは１４５℃以下、より好ましくは１２５℃以下、更に好ましくは１００℃以下とできる。

この様な、低い定着温度および低いブロッキング性を両立し得る表面被覆重合トナー及び表面被覆重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現でき、定着に要する熱エネルギーを低減でき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。

より具体的には、加熱ロール等を用いる接触加熱方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式、加熱加圧ロール等を用いる接触加熱加圧方式などの加熱定着方式において、十分に低い定着温度での定着を実現でき、定着に要する熱エネルギーを低減でき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。

なお、十分な抗ブロッキング性を実現するためには、トナーの表面が実質的に連続した薄膜により被覆されていることが好ましい。

実質的に連続した被膜は、固体表面上で原料を樹脂化することで形成できる。このため、薄膜被覆前のトナーは常温において粉体であり、表面被膜を形成している際にも粉体であることが好ましい。

具体的には、粉体状のトナーの分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合し、粉体トナーを溶解することなく熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して薄膜をトナーの表面に被覆する。

トナーの表面には薄膜の熱硬化性樹脂壁があるため、例えば、軟化温度の低いトナーの場合でも、表面に薄膜被覆を形成することによりトナー同士が凝集することを抑制できる。

乳化重合、懸濁重合および分散重合などの方法で製造される重合トナーの場合、重合トナーを製造し引続き重合トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することにより、重合トナーを被覆工程に先立ち分離精製するなど必要がないため、良好な生産性および性能を実現できる。

重合トナー 1 次粒子は、乳化重合法、懸濁重合法および分散重合法などで調製できる。これらの重合方法は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体とラジカル重合開始剤とを用い、適当な媒体中で必要に応じて分散剤の存在下で進行させる。

重合開始剤としては、乳化重合では水溶性開始剤を、懸濁重合および分散重合では油溶性開始剤を使用する。水溶性開始剤としては、例えば、過硫酸塩（過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウム等）、水溶性アゾ系開始剤（4, 4' - アゾビス（4 - シアノ吉草酸）、2, 2' - アゾビス（2 - アミジノプロパン）二塩酸塩など）、水溶性パーオキシaid化合物（過酸化水素など）等を使用する。また、油溶性開始剤としては、例えば、油溶性アゾ系開始剤（2, 2' - アゾビス（イソブチロニトリル）、2, 2' - アゾビス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル）等）、油溶性パーオキシaid化合物（ベンゾイルパーオキシaid等）等を使用する。更に、これらの開始剤は還元剤と組合せてレドックス系開始剤として用いる事もできる。還元剤としては、メタ重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄、アスコルビン酸等を使用する。

分散剤としては、低分子化合物の界面活性剤（アニオン性、カチオン性およびノニオン性）、高分子化合物の界面活性剤（アニオン性、カチオン性およびノニオン性）、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシアルキルセルロース等を使用する。また、コロイド状無機化合物として、燐酸三カルシウム、コロイダルシリカ、コロイド状アルミナ等を使用する。特に、懸濁重合の分散剤としては、粒子生成後除去が容易な燐酸三カルシウムが好ましい。

単量体としては、スチレン、p - メチルスチレン、o - メチルスチレン、p - クロルスチレン、o - クロルスチレン、p - メトキシスチレン、

o-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-ブトキシスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジクロルスチレン、p-クロルメチルスチレン、o-クロルメチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン等のスチレン系化合物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)メタクリル酸メチル、(メタ)メタクリル酸プロピル、(メタ)メタクリル酸イソブチル、(メタ)メタクリル酸-n-ブチル、(メタ)メタクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)メタクリル酸ドデシル、(メタ)メタクリル酸ステアシル等のアクリル系化合物；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体；ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ジメチルブタジエン等の共役ジエン類などを使用する。

また、解離基を有する単量体を使用することもできる。解離基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基（第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン等を含む）、第四級アンモニウム塩等を例示できる。具体的には、カルボキシル基を含む単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、マイレン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル等を使用する。また、スルホン酸基を有する単量体として、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート及びこれらの塩

等を使用する。更に、リン酸基を有する単量体として、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等を使用する。

また、アミノ基アクリル（メタクリル）酸エステル、アクリル（メタクリル）酸アミド、窒素上で炭素原子数1～18のアルキル基でモノ又はジ置換されたアクリル（メタクリル）酸アミド、窒素を環員として有する複素環で置換されたビニル化合物、N，N-ジアリルアルキルアミン、その第四級アンモニウム塩などを使用できる。より具体的には、アクリル（メタクリル）酸エステルとして、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート（例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等）及びこれらの酸塩又は第四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を使用できる。

また、アクリル（メタクリル）酸アミド、窒素上で炭素原子数1～18のアルキル基でモノ又はジ置換されたアクリル（メタクリル）酸アミドを使用でき、具体例としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、ピペラジル（メタ）アクリルアミド、N-オクタデシルメタアクリルアミド等を使用できる。

また、窒素を環員として有する複素環で置換されたビニル化合物、N，N-ジアリルアルキルアミン、その第四級アンモニウム塩の具体例として、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、

これらの第四級アンモニウム塩、N、N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N、N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を使用できる。

また、ビニルベンジルクロライド、ビニルフェネチルクロライド等の活性ハロゲンを有する単量体も使用できる。

なお、重合を行った後に適当なアミンを用い、三級アミン又は四級アンモニウム塩を形成する場合もある。又、ジアルキルアミン及び第四級アンモニウム塩として共重合する事もできる。例えば、ビニルベンジルクロライドにジアルキルアミンをモノマーに反応または高分子反応で導入することができる。

更に、必要に応じて、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の架橋性モノマーを使用する。

また、重合トナー１次粒子を構成する重合体の重量平均分子量は、一般に１，０００～１，０００，０００の範囲とされる。

以上の様にして得られた重合トナー１次粒子は、最終的に得られるトナーの要求性能などを考慮して、必要に応じて、凝集し、会合して重合トナー２次粒子とされ、これに表面被膜を施す。

重合トナー１次粒子の凝集および会合は、重合トナー１次粒子の分散液に、水溶性高分子、酸類、アルカリ類、水溶性塩類、水溶性有機溶媒などの凝集剤を添加することで行われる。

水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、変性カルボキシメチルセルロース等を使用する。

水溶性高分子の使用量は、重合トナー１次粒子を十分に凝集する観点

から、分散液 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の性能の観点から、50 質量部以下が好ましい。

酸類としては、酢酸および酢酸誘導体などの有機酸；塩酸および塩酸誘導体などの無機酸などを使用する。

酸類の使用量は、重合トナー 1 次粒子を十分に凝集する観点から、分散液 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の性能の観点から、50 質量部以下が好ましい。

アルカリ類としては、アンモニア及びアンモニア誘導体などの塩基性有機物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の塩基性無機物などを使用する。

アルカリ類の使用量は、重合トナー 1 次粒子を十分に凝集する観点から、分散液 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の性能の観点から、50 質量部以下が好ましい。

水溶性塩類としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属などの一価の金属を含む塩；カルシウム及びマグネシウム等のアルカリ土類金属、マンガン及び銅などの二価の金属を含む塩；鉄およびアルミニウム等の三価の金属を含む塩などを使用する。一価の金属を含む塩の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム等を使用する。二価の金属を含む塩の具体例としては、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を使用する。三価の金属を含む塩の具体例としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等を使用する。

水溶性塩類の使用量は、重合トナー 1 次粒子を十分に凝集する観点から、分散液 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の性能の観点から、50 質量部以下が好ましい。

水溶性有機溶媒としては25℃の水100質量部に対して0.01質量部以上溶解する有機溶媒が好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、sec-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、シクロヘキサノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール等のアルコール類；アセトニトリル、プロピオニトリル、サクシニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ペンゾニトリル等のニトリル類；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、イミダゾール等のアミン類；アセトン；等を使用する。

水溶性有機溶媒の使用量は、重合トナー1次粒子を十分に凝集する観点から、分散液100容量部に対して、1容量部以上が好ましく、5容量部以上がより好ましく、10容量部以上が更に好ましい。また、得られるトナーの他の性能の観点から、200容量部以下が好ましく、100容量部以下がより好ましく、80容量部以下が更に好ましい。

なお、以上に説明した凝集剤は、必要に応じて、2種類以上を併用することもできる。

更に、重合トナー2次粒子を調製した後に、得られた重合トナー2次粒子を加熱することもある。凝集剤の添加により生成した重合トナー2次粒子を加熱することにより、重合トナー1次粒子を融着し、更に強固

に凝集された重合トナー 2 次粒子を作製できる。また、凝集剤の添加により生成した重合トナー 2 次粒子を加熱することにより、重合トナー 1 次粒子を軟化し、重合トナー 2 次粒子の形状を整形できる。

この様な観点から、加熱処理の加熱温度は、重合トナー 1 次粒子を構成する重合体のガラス転移温度 (T_g) の $-10 \sim +50^\circ\text{C}$ の範囲で行うことが好ましい。

(色材)

色材としては、トナーの特性を低下させることなく十分に着色できるものであれば特に制限されないが、チャネルカーボン、ファーンエスカーボン等のカーボンブラック；ベンガラ、紺青、酸化チタン等の無機顔料；ファーストイエロー、ジスアゾイエロー、ピラズロンレッド、キレートレッド、ブリリアントカーミン、パラブラウン等のアゾ顔料；銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料；フラバントロンイエロー、ジプロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料；分散染料、油溶性染料などを用い、必要に応じて複数の色材を併用することもできる。

また、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、バライト粉、ホワイトカーボン、シリカ、アルミナホワイト、水酸化アルミニウム、カオリンクレー等の粘土鉱物、タルク、マイカ、ネフェリンサイアナイト等の体質顔料も使用できる。

黒色トナーの場合、黒色色材として、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー色材、マゼンタ色材およびシアン色材を混合して黒色に調色された色材などを用いる。

カラー画像の場合、イエロートナー、マゼンタトナー及びシヤントナ

一等を作製する。

イエロー色材としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168 及び 180 等を使用し、C. I. ソルベントイエロー 93、162、163 等の染料を併用しても良い。

マゼンタ色材としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントレッド 2、3、5、6、7、23、48 : 2、48 : 3、48 : 4、57 : 1、81 : 1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221 及び 254 等を使用する。

シアン色材としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントブルー 1、7、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、60、62 及び 66 等を使用する。

白色トナーの場合、白色色材として、酸化チタン、チタン白、酸化亜鉛、亜鉛白、硫化亜鉛、リトボン、鉛白、アンチモン白、ジルコニア、酸化ジルコニア等を使用する。

なお、色材のトナー全体に占める割合は、普通、1～20 質量%とする。

(電荷制御剤)

電荷制御剤としては、トナーの特性を低下させることなく十分に電荷を制御できるものであれば特に制限されないが、負極性電荷制御剤および正極性電荷制御剤を用いる。

負極性電荷制御剤の具体例としては、有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸およびそれらの金属塩、それらの無水物、それらのエステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属フトエ酸化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル-スルホン酸共重合体、及びノンメタルカルボン酸系化合物などがあるが、Cr 錯塩染料などの電子受容性染料、電子受容性有機錯体、銅フタロシアニンのスルホニルアミン、塩素化パラフィン等が好ましい。

また、正極性電荷制御剤の具体例としては、ニグロシン、脂肪酸金属塩による変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルペンジアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩および4級アンモニウム塩又はオニウム塩のレーキ顔料、トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、例えば、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物）、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、

ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類などがあるが、電子供与性のニグロシン染料、第四級アンモニウム塩などが好ましい。

なお、電荷制御剤のトナー全体に占める割合は、普通、0.01～10質量%とする。

(キャリア成分)

現像剤の種類には、一般に2成分系および1成分系がある。2成分系で使用するトナーは、結着樹脂、色材、電荷制御剤、離型剤、表面処理剤などを用いて作製され、キャリアと混合されて2成分系現像剤とされる。

一方、1成分系現像剤の場合、結着樹脂、色材、電荷制御剤、離型剤、表面処理剤などに加え、キャリア成分がトナーに配合されており、トナーのみで現像剤として使用する。1成分系現像剤用のトナーはキャリア成分を含んでいるため、2成分系現像剤用のトナーと比較して、密度が高い。このため、薄膜被覆トナーを洗浄後、沈降法により薄膜被覆トナーを回収する際、薄膜被覆トナーの高い沈降速度を実現できるため、回収を良好に行うことができ、分散剤などを容易に除去できる。

この様な観点から、キャリア成分としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケル等の金属；これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属；これらの金属の合金、酸化物およびその混合物などを使用し、具体的には、表面酸化の鉄粉、表面未酸化の鉄粉、ニッケル粉、銅粉、亜鉛粉、コバルト粉、

マンガン粉、クロム粉、希土類粉などの金属粉；これらの金属の酸化物粉；これらの金属の合金粉；これらの合金の酸化物粉；フェライト粉；マグネタイト粉などを使用し、トナー全体に対して1～60質量%添加する。

(トナー)

トナーは乾式トナー及び湿式トナーに大別され、乾式トナーは製造方法により粉砕トナーと重合トナーとに大別される。

粉砕トナーの製造方法としては、例えば、結着樹脂、色材、電荷制御剤、離型剤、磁性剤などの必要なトナー成分を、ヘンシェルミキサー及びボールミル等の混合機で十分に混合する。

次に、得られた混合物を、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて熔融混練し、樹脂成分を相溶させ、トナー成分を均一に分散させる。その後、得られた混練物を冷却固化し、ハンマーミル及びジェットミル等で粉砕し、サイクロン及びマイクロンセパレーター等で分級して造粒し、所望のトナーを得る。

さらに必要に応じて表面処理剤などを、ヘンシェルミキサー等の混合機で混合することもできる。

一方、重合トナーの製造方法としては、例えば、ディスク及び多流体ノズル等を用いて熔融混合物を空気中に霧化し球状トナー粒子を得る方法；懸濁重合法を用いて直接トナー粒子を生成する方法；単量体には可溶で得られる重合体が不要な水系有機溶剤を用い直接トナー粒子を生成する分散重合法、水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナー粒子を生成するソープフリー重合法などの乳化重合法；予め一次極性乳化重合粒子を調製後、反対電荷を有する極性粒子を加え会合させるヘテロ凝集法等を用いる。

中でも、重合性モノマーと他のトナー成分とを含むモノマー組成物を直接重合してトナー粒子を生成する方法が好ましい。また、一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着させた後、重合開始剤を用い重合させるシード重合方法も好ましい。

以上の様にして得られたトナーは、必要に応じてキャリアと混合される。混合は、Vブレンダーなどを用いて行われる。

一方、湿式トナーの場合は、ボールミル及びアトライタ等の混合機にトナー成分とキャリア液体とを投入し、十分に分散させて、混合工程および造粒工程を同時に行う。

(薄膜被覆トナーの製造方法)

トナー表面に薄膜を被覆する工程は、分散剤が溶解している水系媒体にトナーを固体状態で分散した状態で行われるか、重合トナーの場合、乳化重合法などによりトナー粒子を形成後に引続き行われるため、良好な薄膜被覆を実現するためには、分散剤の選択が重要である。分散剤は、トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させ、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除去できる等の観点から選択される。洗浄工程において分散剤を十分に除去できない場合、薄膜被覆トナーの洗浄後に加熱乾燥すると、薄膜被覆トナーが結着することがある。薄膜被覆トナーが結着すると、トナーの平均粒子径および粒子径分布が乱れることとなり、結着した薄膜被覆トナーを強制的に解砕すると被膜が剥離する場合がある。

トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させる観点からは、カルボキシル基などを有するアニオン性分散剤が好ましい。また、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除去する観点からは、分散剤の分子量は100,000以下が好ましい。

より具体的には、重量平均分子量100,000以下の高分子化合物および分子量10,000以下の低分子化合物が好ましい。また、高分子化合物の場合、重量平均分子量は10,000以下がより好ましく、低分子化合物の場合、分子量は1,000以下がより好ましい。

なお、分散剤の分子量の指標として、分散剤の25質量%水溶液の25℃における溶液粘度は、500mPa・s以上が好ましく、1,000mPa・s以上がより好ましく、2,000mPa・s以上が更に好ましく、一方、100,000mPa・s以下が好ましく、50,000mPa・s以下がより好ましく、30,000mPa・s以下が更に好ましい。

また、樹脂化反応による被覆工程において分散剤の混合物に占める濃度は、トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させる観点から、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましく、一方、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除去する観点から、15質量%以下が好ましく、12質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5質量%以下とする場合もある。

なお、分子量の高い分散剤を使用する場合は、分散剤の濃度を低下させる。例えば、重量平均分子量が100,000～1,000,000の分散剤を使用する場合や、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が100,000～1000,000mPa・sの場合、樹脂化反応による被覆工程において分散剤の混合物に占める濃度を、例えば0.01～0.1質量%とする。

また、分散剤の種類としては、ポリ及びオリゴ(メタ)アクリル酸、スチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水

分解開環物（開環率は30～80%が好ましい）、スチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、エチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物（開環率は30～80%が好ましい）、エチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、イソブチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物（開環率は30～80%が好ましい）、イソブチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、ポリ及びオリゴビニルアルコール、ヘキサエチルセルロース由来のオリゴマー、メチルセルロース由来のオリゴマー、カルボキシメチルセルロース由来のオリゴマー、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレン硫酸塩などを使用でき、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

ここで、樹脂化反応が急激に進行することを抑制するために、トナーを分散する温度と樹脂薄膜の原料を混合する温度とは、原料を樹脂化し被覆を形成する樹脂化反応温度より低くすることが好ましく、更に樹脂化反応温度は徐々に昇温することが好ましい。具体的には、分散温度および混合温度は10～40℃が好ましく、樹脂化反応温度は、昇温後の最高温度が40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましく、一方、100℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましく、80℃以下が更に好ましい。

なお、樹脂化反応の最高温度は、トナーの軟化温度より低温が好ましい。

また、樹脂化反応が急激に進行することを抑制するために、樹脂化反

応用の混合物は弱酸性が好ましく、具体的にはpHを3～6程度にする。

以上の様にして得られた薄膜被覆トナーは、被覆工程後の洗浄工程において沈降法により容易に回収でき、分散剤を容易に除去できるので、加熱乾燥しても、薄膜被覆トナー同士が結着することは殆どない。このため、加熱乾燥工程後に薄膜被覆微トナーを容易に解砕でき、所望の平均粒子径および粒子径分布を有する薄膜被覆トナーを製造できる。

(定着方法)

以上で得られた薄膜被覆トナーの定着方法は、加熱ロール等を用いる接触加熱方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式、加熱加圧ロール等を用いる接触加熱加圧方式などに好適である。

これらの加熱方式の場合、加熱により薄膜被覆トナーの内芯トナーが熱膨張し薄膜被覆が破壊されることで内芯トナーが露出され支持体に定着される。加熱の際の熱エネルギーは薄膜被覆が破壊されるのに必要な量で十分であり、内芯トナーとして軟化温度が十分に低いものを使用すれば低エネルギーで高速な定着を実現できる。また、フラッシュ定着法においては、赤外線の照射により内芯トナーの温度が瞬時に昇温されるため、内芯トナーが瞬時に熱膨張し薄膜被覆が瞬時に破壊され、高速な定着を実現できる。更に、加圧方式の場合、圧力により薄膜被覆が破壊されるので、加熱定着法およびフラッシュ定着法などと併用することにより、支持体に対する高速定着を実現できる。

以上の定着方式において、軟化温度が低い内芯トナーを使用すれば低エネルギーで高速な定着を実現できるが、内芯トナーは薄膜被覆されているため、軟化温度が低い内芯トナーを使用しても、薄膜被覆トナー同士が凝集することを抑制できる。

なお、最終的に得られる表面薄膜被覆トナーの定着温度は、高速定着

および省エネルギーの観点から、145℃以下が好ましく、125℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましい。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。なお、特に明記しない限り、試薬等は市販の高純度品を使用する。

ブロッキング試験

スライドガラスにトナーを乗せ、シャルマンホットプレート社製ホットプレート（商品名：HHP401）で3分加熱した。その後、スライドガラス上のトナーをオリンパス製の実体顕微鏡SZ-40（商品名）で観察し、事務用セロテープ（ニチバン製）によるピッキングテストにより、トナーのブロッキング性を評価した。

定着試験

0.1質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液（和光順薬製）40質量部と、オリエント化学社製トナー用荷電制御剤（商品名：BONTRON N-01、BONTRON P-51、BONTRON S-34、BONTRON E-84）を10質量部と計量し、ガラスビーズ（直径2mm）100質量部を加え、フタ付きの容器に投入した。これを、RED DEVIL EQUIPMENT社製RED DEVIL 5400（商品名）で2時間粉碎し、次に150メッシュの振るいでガラスビーズを除去して帯電制御剤分散物を調製した。

得られた帯電制御剤分散物を、薄膜被覆トナーの洗浄工程の最後で、混合物の全体に対して0.5質量%となる様に加えた。その後、洗浄操作を4～5回繰り返して、薄膜被覆トナーを洗浄し、ステンレス製バットに移した後、40℃に設定したヤマト科学製の送風乾燥機（商品名：Fine Oven DH-42）中で10時間乾燥した。

得られた現像剤を市販の複写機のトナーカートリッジに充填し、ベタ画像を形成して、Macbeth社製の測定器（商品名：TR927、Rフィルター）を用いて定着性を評価した。

実施例1-1

薄膜被覆トナー1-1

市販の2成分系現像剤用でフラッシュ定着用 of 黒色トナー1-1に薄膜被覆を施した。黒色トナー1-1の体積平均粒子径は $8\mu\text{m}$ 、軟化温度は 120°C 、結着樹脂はエステル系であり、色材はカーボンブラックである。

まず、25質量%水溶液の 25°C における溶液粘度が $8,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のポリアクリル酸を水に溶解し、 pH が4.5で濃度が5質量%の水系媒体を調製した。この水系媒体300質量部に上記の黒色トナー1-1を100質量部を室温で分散し、これにヘキサメチロールメラミン初期重合物（昭和高分子社製、商品名：ミルペン607）8.2質量部を室温で混合した。得られた室温の混合物を20分で 70°C に昇温し2時間で樹脂化反応を行い、黒色トナー1-1の表面をメラミン樹脂で被覆した。

樹脂化反応を終了後、混合物を室温まで冷却し、 $4,000\text{rpm}$ で10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを 40°C で加熱乾燥したが結着などが発生することなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー1-1を得た。

得られた薄膜被覆トナー 1-1 の体積平均粒子径を測定すると $8.05 \mu\text{m}$ であり、平均膜厚 $0.03 \mu\text{m}$ の薄い薄膜が形成されたと考えられ、薄膜被覆によりトナーの平均粒子径は大きくは変化していないことが分った。また、被覆形成前のトナーの粒子径分布と、被覆形成後のトナーの粒子径分布とを測定したところ、粒子径の分布関数は両者で同様であり、薄膜被覆によりトナーの粒子径分布も大きくは変化していないことが分った。更に、図 1 (a) には被覆形成前のトナーの電子顕微鏡写真を、図 1 (b) には被覆形成後のトナーの電子顕微鏡写真を示したが、これらの写真より、トナーが個別に被覆されており、熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜は実質的に連続してトナーの表面を被覆していることが分った。

更に、薄膜被覆トナー 1-1 は凝集性を示さず、紙上に薄膜被覆トナー 1-1 の薄層を形成しフラッシュ光を照射したところ、薄膜被覆は破壊され、紙に薄膜被覆トナー 1-1 が定着された。

実施例 1-2

薄膜被覆トナー 1-2

黒色トナー 1-1 の代わりに、マグネタイトを含む市販の 1 成分系現像剤用の黒色トナー 1-2 を使用した以外は、薄膜被覆トナー 1-1 と同様にして薄膜被覆トナー 1-2 を作製した。遠心沈降の際の回収性が特に良好であり、薄膜被覆トナー 1-1 と同等以上の性能を有していた。

実施例 1-3

薄膜被覆トナー 1-3

市販の 2 成分系現像剤用でフラッシュ定着用の黒色トナー 1-3 に薄膜被覆を施した。黒色トナー 1-3 の体積平均粒子径は $8 \mu\text{m}$ 、軟化温度は 70°C 、結着樹脂はエステル系であり、色材はカーボンブラックで

ある。

先ず、10質量%のエチレン-無水マレイン酸共重合体（モンサント製、商品名：EMA-31）300質量部と、尿素5質量部と、レゾルシノール0.5質量部とを混合し、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに300質量部に黒色トナー1-3を100質量部に室温で分散し、更にホルマリン12.5質量部を室温で混合した。得られた室温の混合物を20分で60℃に昇温し2時間で樹脂化反応を行い、黒色トナー1-3の表面を尿素レゾルシン樹脂で被覆した。

樹脂化反応を終了後、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、エチレン-無水マレイン酸共重合体を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー1-3を得た。

得られた薄膜被覆トナー1-3の体積平均粒子径を測定すると8.05μmであり、平均膜厚0.03μmの薄膜が形成されたと考えられ、薄膜被覆によりトナーの平均粒子径および粒子径分布は大きくは変化しておらず、トナーが個別に表面が連続して被覆されていることが分った。

更に、薄膜被覆トナー1-3は凝集性を示さず、紙上に薄膜被覆トナー1-3の薄層を形成しフラッシュ光を照射したところ、薄膜被覆は破壊され、紙に薄膜被覆トナー1-3が定着された。

実施例1-4

薄膜被覆トナー1-4

黒色トナー 1-1 の代わりに、マグネタイトを含む市販の 1 成分系現像剤用の黒色トナー 1-2 を使用した以外は、薄膜被覆トナー 1-3 と同様にして薄膜被覆トナー 1-4 を作製した。遠心沈降の際の回収性が特に良好であり、薄膜被覆トナー 1-3 と同等以上の性能を有していた。

実施例 1-5

薄膜被覆トナー 1-5

5 質量% ポリアクリル酸水溶液（和光順薬製）300 質量部に、市販の接触加熱定着方式用のトナー（体積平均粒子径：9 μm 、軟化温度：100℃）100 質量部を、特殊機化工業製 TK ホモミクサー MARK II（商品名）を用いて十分に分散した。

得られた分散物に、昭和高分子製ミルベンレジン 607（商品名）4.2 質量部をスリーワンモーター社製の攪拌機で攪拌しながら徐々に添加し、攪拌しながら常温から 70℃まで昇温させ、70℃で 2 時間攪拌した後、室温まで冷却した。

得られた薄膜被覆トナーを含むスラリーに蒸留水を 400 質量部加え、攪拌し均一にした後、遠心分離機用チューブに適量分取し、日立製作所の遠心分離機 H I M A G C E N T R I F U G E C T 5 D L（商品名）で 4000 rpm で 30 分間処理した後、上澄み液を捨てて洗浄を行い、乾燥した。

得られた薄膜被覆トナー 1-5 の体積平均粒子径を測定すると 9.05 μm であり、平均膜厚 0.03 μm の薄膜が形成されたと考えられ、薄膜被覆によりトナーの平均粒子径および粒子径分布は大きくは変化しておらず、トナーが個別に表面が連続して被覆されていることが分った。

更に、薄膜被覆トナー 1-5 は凝集性を示さず、加熱ローラを具備する接触加熱定着方式装置により画像を形成したところ、ブロッキングは

発生せず、高速定着を実現できた。

実施例 1-6

薄膜被覆トナー 1-6

結着樹脂が主にポリプロピレンよりなる市販の接触加熱定着方式用のトナー（体積平均粒子径： $8\mu\text{m}$ 、軟化温度： 80°C ）を用いる以外は薄膜被覆トナー 1-5 の場合と同様に、薄膜被覆トナー 1-6 を得た。

得られた薄膜被覆トナー 1-6 の体積平均粒子径を測定すると $8.05\mu\text{m}$ であり、平均膜厚 $0.03\mu\text{m}$ の薄膜が形成されたと考えられ、薄膜被覆によりトナーの平均粒子径および粒子径分布は大きくは変化しておらず、トナーが個別に表面が連続して被覆されていることが分った。

更に、薄膜被覆トナー 1-6 は凝集性を示さず、加熱ローラを具備する接触加熱定着方式装置により画像を形成したところ、ブロッキングは発生せず、高速定着を実現できた。また、得られた画像は、特に高い解像度を有していた。

実施例 1-7

薄膜被覆トナー 1-7

スチレン単量体 100 質量部および n -ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、 60°C に加温して 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）2.3 質量部を添加し、更にアクリル系モノマーでシード重合して、重合トナーを製造した。

これを室温まで冷却し、ヘキサメチロールメラミン初期重合物（昭和高分子社製、商品名：ミルベン 607）を室温で混合した。得られた室温の混合物を 20 分で 70°C に昇温し 2 時間で樹脂化反応を行い、重合

トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

樹脂化反応を終了後、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー1-7を得た。

得られた薄膜被覆トナー1-7の体積平均粒子径を測定すると7μmであり、平均膜厚0.02μm（化学量論から計算）の薄い薄膜が形成されたと考えられた。また、軟化温度は80℃であり、電子顕微鏡による観察より、トナーが個別に被覆されており、熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜は実質的に連続してトナーの表面を被覆していることが分った。

更に、薄膜被覆トナー1-7は凝集性を示さず、紙上に薄膜被覆トナー1-7の薄層を形成しフラッシュ光を照射したところ、薄膜被覆は破壊され、紙に薄膜被覆トナー1-7が定着された。

以上の実施例より、樹脂により個々に連続して薄膜被覆されたトナーを用いることにより、トナーの低凝集性および高速定着性を両立でき、所望の平均粒子径および粒子径分布を実現できることがわかる。また、高解像度を実現できることが分かる。

平均粒子径

トナーの平均粒子径は、トナーを電子顕微鏡で観察し、得られた画像中のトナーの直径を計測し平均することで、数平均粒子径および粒子径分布を算出できる。また、体積平均粒子径および粒子径分布は、オリフ

イスを利用する方法および光散乱法などにより測定できる。オリフィスを利用する方法の場合、例えばCoulter Electronics社（英国）製のコールターマルチサイダーを用いて測定できる。

被覆薄膜の平均膜厚

トナー上に被覆された薄膜の平均膜厚は、被覆前のトナーの平均粒子径と被覆後のトナーの平均粒子径とから算術的に計算できる。また、薄膜被覆トナーをエポキシ樹脂中などで固定し、切断して、断面を電子顕微鏡で観察することによっても計測できる。更に、薄膜の形成で消費された原料の量とトナーの平均粒子径とからも算術的に計算できる。

軟化温度

軟化温度（℃）は、一定加圧下での溶融押出法により測定できる。この方法では、所定量の試料を昇温しながら一定加重でノズルより押出し、所定量の試料が流出するか又は流出速度が所定の値に達する温度（流出開始温度）をもって軟化温度を決定する。また、JIS K 7234に従い環球法によっても軟化温度を測定できる。

ガラス転移温度

ガラス転移温度（ T_g 、℃）は、示差走査熱量測定法および動的粘弾性測定法により測定できる。また、Foxらによる以下の経験式に従って、ガラス転移温度（ T_g ）を計算することもできる；

$$1/T_g = \sum (1/T_{gi})$$

なお、式中、 T_{gi} は*i*番目の単量体を重合して得られるホモポリマーのガラス転移温度であり、 \sum は*i*について総和を取ることを意味する。

接触加熱方式による定着試験

スライドガラスに所定量のトナーを乗せ、シャルマンホットプレート社製ホットプレート（商品名：HHP401）上で、所定温度により1

分間加熱した。その後、株式会社クレシア社製の産業用ワイパー（登録商標：キムワイブ）により、スライドガラス上の未定着のトナーを拭取り、拭取り後にスライドガラス上に残存したトナーの量を目視により判定して、トナーの定着性を以下の基準で評価した；

◎：殆どのトナーがスライドガラスに残存し、殆どのトナーがスライドガラスに定着した、

○：半分量以上のトナーがスライドガラスに残存し、半分量以上のトナーがスライドガラスに定着した、

△：半分量以上のトナーが拭取られ、半分量以上のトナーが定着しなかった、

×：殆どのトナーが拭取られ、殆どのトナーが定着しなかった。

また、以上の接触加熱方式の定着試験において、定着性が◎となるに必要な最低温度を定着温度（℃）として測定した。

（非接触加熱方式による定着試験）

市販のPPC用紙に所定量のトナーを乗せ、市販のクセノンフラッシュランプにより、所定のランプ強度（0～10段階）で光照射した。その後、ニチバン株式会社製の事務用セロテープ（登録商標）を貼付および剥離し、PPC用紙上の未定着のトナーを付着および除去し、除去後にPPC用紙上に残存したトナーの量とセロテープに付着したトナーの量を目視により判定して、トナーの定着性を以下の基準で評価した；

◎：殆どのトナーがPPC用紙に残存し、殆どのトナーがセロテープに付着せず、殆どのトナーがPPC用紙に定着した、

○：半分量以上のトナーがPPC用紙に残存し、半分量以上のトナーがセロテープに付着せず、半分量以上のトナー

がPPC用紙に定着した、

△：半分量以上のトナーがPPC用紙に残存せず、半分量以上のトナーがセロテープに付着し、半分量以上のトナーがPPC用紙に定着しなかった、

×：殆どのトナーがPPC用紙に残存せず、殆どのトナーがセロテープに付着し、殆どのトナーがPPC用紙に定着しなかった。

ブロッキング試験

得られたトナーを1～1.5cm厚の層として振動を加え、タッピング充填した。これを55℃で2時間加温した後、aperture（目開き）180 μ m及び63 μ mの篩の振動通過性により、トナーのブロッキング性を評価した。具体的には、180 μ mを通過せず180 μ m上に残存した最も粗いトナーの質量%（WC）と、180 μ mを通過し63 μ mを通過せず63 μ m上に残存したトナーの質量%（WM）と、63 μ mを通過し何れの篩上にも残存しなかった最も微粉のトナーの質量%（WF）とを計測した。

画像形成性

0.1質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液（和光順業製）40質量部と、オリエント化学社製トナー用荷電制御剤（商品名：BONTRON N-01、BONTRON P-51、BONTRON S-34、BONTRON E-84）とを10質量部と計量し、ガラスビーズ（直径2mm）100質量部を加え、フタ付きの容器に投入する。これを、RED DEVIL EQUIPMENT社製RED DEVIL 5400（商品名）で2時間粉碎し、次に150メッシュの振るいでガラスビーズを除去して帯電制御剤分散物を調製す

る。

得られた帯電制御剤分散物を、薄膜被覆後のトナーの洗浄工程の最後で、混合物の全体に対して0.5質量%となる様に加える。その後、洗浄操作を4~5回繰り返し、トナーを洗浄し、ステンレス製バットに移した後、40℃に設定したヤマト科学製の送風乾燥機（商品名：Fine Oven DH-42）中で10時間乾燥する。

得られた現像剤を市販の複写機のトナーカートリッジに充填し、ベタ画像を形成して、Macbeth社製の測定器（商品名：TR927、Rフィルター）を用いて定着性を以下の基準で評価する；

○：高品位の画像が得られた、

△：実用に耐え得る画像が得られた、

×：実用上の不具合が懸念される画像が得られた。

実施例 2-1

尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1

市販の加熱定着方式用トナーに、以下の様にして尿素系樹脂製の薄膜を被覆した。使用した加熱定着方式用トナーの体積平均粒子径は8 μm 、軟化温度は80℃、結着樹脂はエステル系（ガラス転移温度：45℃）であり、色材はカーボンブラックであった。

まず、尿素1モル部とホルムアルデヒド2モル部とをアンモニア存在下75℃で縮合し、粘稠なシロップ状物を得た。これを真空蒸発させ樹脂成分を60質量%に調整し、濃縮型尿素系樹脂前駆体を得た。

次に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000 mPa・sのポリアクリル酸を水に溶解し、pHが4.5で濃度が5質量%の水系媒体を調製した。この水系媒体300質量部に加熱定着方式用トナー100質量部を室温で分散し、これに上記の濃縮型尿素系樹脂前駆

体 1. 5 質量部 (乾燥) を室温で混合した。得られた室温の混合物を 20 分で 70℃ に昇温し 2 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素系樹脂で被覆した。

樹脂化反応を終了後、混合物を室温まで冷却し、4,000rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを 40℃ で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1 を得た。

得られた尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1 の体積平均粒子径を測定すると 8.05 μm であり、平均膜厚 0.03 μm の薄い薄膜が形成されたと考えられる。

実施例 2-2 及び 2-3

尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-2 及び 2-3

平均膜厚が 0.1 μm 及び 0.6 μm となる様に作製した以外は尿素系樹脂薄膜被覆 2-1 の場合と同様にして、尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-2 及び 2-3 を作製した。

以上で得られた尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1 ~ 2-3 と、ヘキサメチロールメラミン初期重合物を加熱定着方式用トナーの表面で樹脂化して作製したメラミン系樹脂薄膜被覆トナー 2-1 ~ 2-3 と、表面被膜が形成されていない加熱定着方式用トナーとについて接触加熱方式により定着試験を行い、定着温度を決定した。結果を表 1 に示す。

表 1 より明らかな様に、尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1~2-3 の定着温度は、表面被膜が形成されていないフラッシュ定着用トナーの定着温度と同じであるか同程度であり、メラミン系樹脂薄膜被覆トナー 2-1~2-3 と比較して低温で定着できることが分った。

また、尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1~2-3 と、ヘキサメチロールメラミン初期重合物を加熱定着方式用トナーの表面で樹脂化して作製したメラミン系樹脂薄膜被覆トナー 2-1~2-3 と、表面被膜が形成されていない加熱定着方式用トナーとについて非接触加熱方式により定着試験を行った。結果を表 2 に示す。

表 2 より明らかな様に、尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1~2-3 の定着温度は、表面被膜が形成されていないフラッシュ定着用トナーの定着温度と同じであるか同程度であり、メラミン系樹脂薄膜被覆トナー 2-1~2-3 と比較して低温で定着できることが分った。

また、尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1~2-3 と、ヘキサメチロールメラミン初期重合物を加熱定着方式用トナーの表面で樹脂化して作製したメラミン系樹脂薄膜被覆トナー 2-1~2-3 と、表面被膜が形成されていない加熱定着方式用トナーとについてブロッッキング試験を行った。結果を表 3 に示す。

表 3 より明らかな様に、尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1~2-3 のブロッッキング性は十分に低いことが分った。

また、尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1~2-3 について画像形成性を試験したが、十分に低い定着温度で定着でき、定着に要する熱エネルギーをでき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現でき、得られた画像の評価結果は全て○であった。

(表 1) 接触加熱方式による定着試験の結果

	加熱温度 (°C)								定着温度 (°C)
	80	90	100	110	120	130	140		
尿素系樹脂 薄膜被覆トナー 2-1	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	100	
尿素系樹脂 薄膜被覆トナー 2-2	△	△	○	◎	◎	◎	◎	110	
尿素系樹脂 薄膜被覆トナー 2-3	△	△	○	◎	◎	◎	◎	110	
メラミン系樹脂 薄膜被覆トナー 2-1	x	x	x	△	○	◎	◎	130	
メラミン系樹脂 薄膜被覆トナー 2-2	x	x	x	△	△	○	◎	140	
メラミン系樹脂 薄膜被覆トナー 2-3	x	x	x	x	x	△	△	150 以上	
加熱定着方式用 トナー	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	100	

(表2) 非接触加熱方式による定着試験の結果

	ランズ強度							
	レヴェル 0 (最弱)	レヴェル 2	レヴェル 4	レヴェル 6	レヴェル 8	レヴェル 10 (最強)		
尿素系樹脂 薄膜被覆トナー 2-1	△	◎	◎	◎	◎	◎		
尿素系樹脂 薄膜被覆トナー 2-2	△	○	◎	◎	◎	◎		
尿素系樹脂 薄膜被覆トナー 2-3	△	△	○	◎	◎	◎		
メラミン系樹脂 薄膜被覆トナー 2-1	x	x	△	△	○	◎		
メラミン系樹脂 薄膜被覆トナー 2-2	x	x	x	△	△	○		
メラミン系樹脂 薄膜被覆トナー 2-3	x	x	x	x	x	△		
加熱定着方式用 トナー	○	◎	◎	◎	◎	◎		

(表 3) ブロッキング試験の結果

	W _O (質量%)	W _M (質量%)	W _F (質量%)
尿素系樹脂 薄膜被覆トナー 2-1	3.0	8.5	88.5
尿素系樹脂 薄膜被覆トナー 2-2	6.4	3.2	90.4
尿素系樹脂 薄膜被覆トナー 2-3	3.6	5.1	91.3
メラミン系樹脂 薄膜被覆トナー 2-1	3.4	7.8	88.8
メラミン系樹脂 薄膜被覆トナー 2-2	2.6	6.6	90.8
メラミン系樹脂 薄膜被覆トナー 2-3	1.8	3.0	95.2
加熱定着方式用 トナー	100	0	0

実施例 2-4尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-4

市販の加熱定着方式用トナーに、以下の様にして尿素系樹脂製の薄膜を被覆した。使用した加熱定着方式用トナーの体積平均粒子径は $8\mu\text{m}$ 、軟化温度は 80°C 、結着樹脂はエステル系（ガラス転移温度： 45°C ）

であり、色材はカーボンブラックであった。

先ず、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000 mPa・sのポリアクリル酸を水に溶解して、10質量%の水系媒体を調製した。この水系媒体300質量部と尿素5質量部とを混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに加熱定着方式用トナー100質量部を室温で分散し、更に、ホルマリン12.5質量部を室温で混合した。得られた室温の混合物を20分で60℃に昇温し2時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素系樹脂で被覆した。

樹脂化反応を終了後、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することではなく、簡単な解砕操作により、尿素系樹脂薄膜被覆トナー2-4を得た。

得られた尿素系樹脂薄膜被覆トナー2-4の体積平均粒子径を測定すると8.05 μm であり、平均膜厚0.03 μm の薄い薄膜が形成されたと考えられる。

以上で得られた尿素系樹脂薄膜被覆トナー2-4とについて接触加熱方式により定着試験を行い、定着温度を決定した。定着温度は110℃であり、十分低温で定着できることが分った。また、非接触加熱方式により定着試験を行った結果、十分低温で定着できることが分った。更に、

ブロッキング試験を行った結果、ブロッキングが十分抑制されていることが分った。

加えて、画像形成性を試験したが、十分に低い定着温度で定着でき、定着に要する熱エネルギーをでき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現でき、得られた画像の評価結果は○であった。

実施例 2-5

尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-5

市販の加熱定着方式用トナーに、以下の様にして尿素系樹脂製の薄膜を被覆した。使用した加熱定着方式用トナーの体積平均粒子径は $8\ \mu\text{m}$ 、軟化温度は 80°C 、結着樹脂はエステル系（ガラス転移温度： 45°C ）であり、色材はカーボンブラックであった。

まず、25質量%水溶液の 25°C における溶液粘度が $8,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のポリアクリル酸を水に溶解して、10質量%の水系媒体を調製した。この水系媒体 300質量部と尿素 5質量部とハイドロキノン 0.5質量部とを混合して、水酸化ナトリウム水溶液により pH を 3.2 とした。これに加熱定着方式用トナー 100質量部を室温で分散し、更に、ホルマリン 12.5質量部を室温で混合した。得られた室温の混合物を 20分で 60°C に昇温し 2時間 で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素系樹脂で被覆した。

樹脂化反応を終了後、混合物を室温まで冷却し、 $4,000\text{ rpm}$ で 10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸

を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、尿素系樹脂薄膜被覆トナー2-5を得た。

得られた尿素系樹脂薄膜被覆トナー2-5の体積平均粒子径を測定すると8.05 μm であり、平均膜厚0.03 μm の薄い薄膜が形成されたと考えられる。また、着色などの不具合は確認されなかった。

以上で得られた尿素系樹脂薄膜被覆トナー2-5とについて接触加熱方式により定着試験を行い、定着温度を決定した。定着温度は110℃であり、十分低温で定着できることが分った。また、非接触加熱方式により定着試験を行った結果、十分低温で定着できることが分った。更に、ブロッキング試験を行った結果、ブロッキングが十分抑制されていることが分った。

加えて、画像形成性を試験したが、十分に低い定着温度で定着でき、定着に要する熱エネルギーをでき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現でき、得られた画像の評価結果は○であった。

実施例2-6

尿素系樹脂薄膜被覆トナー2-6

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し、更にアクリル系モノマーでシード重合して、体積平均粒子径8 μm の重合トナーを製造した。

これを室温まで冷却し、重合トナーを単離することなく、尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-1 の場合と同様にして、生産性良好に尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-6 を得た。

得られた尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-6 の体積平均粒子径を測定すると $8.05 \mu\text{m}$ であり、平均膜厚 $0.03 \mu\text{m}$ の薄い薄膜が形成されたと考えられる。

以上で得られた尿素系樹脂薄膜被覆トナー 2-6 について接触加熱方式により定着試験を行い、定着温度を決定した。定着温度は 110°C であり、十分低温で定着できることが分った。また、非接触加熱方式により定着試験を行った結果、十分低温で定着できることが分った。更に、ブロッキング試験を行った結果、ブロッキングが十分抑制されていることが分った。

加えて、画像形成性を試験したが、十分に低い定着温度で定着でき、定着に要する熱エネルギーをでき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現でき、得られた画像の評価結果は○であった。

以上より、濃縮型尿素系樹脂前駆体をトナーの表面でトナーを溶融することなく樹脂化して形成された尿素系樹脂表面被覆トナーを使用することで、抗ブロッキング性および低温定着を両立することが分かる。

また、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方を含む尿素系樹脂前駆体混合物をトナーの表面で該トナーを溶融することなく樹脂化して形成された尿素系樹脂表面被覆トナーを使用することで、抗ブロッキング性および低温定着を両立することが分かる。

トナーの形状因子

トナーを電子顕微鏡により観察し、得られた画像をトナーの投影図として解析し、真球度(DSF)、平均丸に度(SFR)及び平均表面凹凸度(SFC)を計測する。

実施例 3-1

薄膜被覆トナー 3-1

市販の加熱定着方式用粉碎トナーに、以下の様にしてメラミン系樹脂製の薄膜を被覆した。使用した加熱定着方式用トナーの体積平均粒子径は $8\mu\text{m}$ 、軟化温度は 80°C 、結着樹脂はエステル系(ガラス転移温度: 45°C)であり、色材はカーボンブラックであった。

先ず、25質量%水溶液の 25°C における溶液粘度が $8,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のポリアクリル酸を水に溶解し、 pH が4.5で濃度が5質量%の水系媒体を調製した。この水系媒体300質量部に上記の加熱定着方式用トナーを100質量部を室温で分散し、これにヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名:ミルベン607)8.2質量部を室温で混合した。得られた室温の混合物を20分で 55°C に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

引続き、混合物を 70°C まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

その後、混合物を室温まで冷却し、 $4,000\text{rpm}$ で10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを 40°C で加熱乾燥したが結着などが発生す

ることはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 3-1 を得た。

得られた薄膜被覆トナー 3-1 の体積平均粒子径を測定すると $8.05 \mu\text{m}$ であり、平均膜厚 $0.03 \mu\text{m}$ の薄い薄膜が形成されたと考えられ、薄膜被覆によりトナーの平均粒子径は大きくは変化していないことが分った。また、被覆形成前のトナーの粒子径分布と、被覆形成後のトナーの粒子径分布とを測定したところ、粒子径の分布関数は両者で同様であり、薄膜被覆によりトナーの粒子径分布も大きくは変化していないことが分った。

更に、被覆形成後で加熱整形前のトナーの電子顕微鏡写真を、図 4 (a) に示した。また、加熱整形後のトナーの電子顕微鏡写真を、図 4 (b) に示した。これらの写真より、加熱整形によりトナーの形状が球形に整えられていることが明瞭に分かる。

加えて、これらの電子顕微鏡写真より、トナーが個別に被覆されており、熱硬化性樹脂からなる薄膜は連続してトナーの表面を被覆していることが分った。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、加熱整形前のトナーの形状因子を計測したところ、真球度 (DSF) が 0.85 以上のトナーが全体に占める割合は 68 質量% であり、平均丸み度 (SFR) は 1.7 であり、平均表面凹凸度 (SFC) は 1.4 であった。一方、加熱整形後のトナーの形状因子を計測したところ、真球度 (DSF) が 0.85 以上のトナーが全体に占める割合は 87 質量% であり、平均丸み度 (SFR) は 1.2 であり、平均表面凹凸度 (SFC) は 1.1 であった。

以上の結果より、トナーの表面に熱硬化性樹脂から主になる表面被膜

を形成後、熱硬化性樹脂が熱破壊されない温度範囲で加熱して粉体トナーを熔融することで、トナーの形状を加熱整形でき、真球度が十分に高く、丸み度が十分に高く、表面の凹凸が少ない、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを簡便、安価および十分な生産性で製造できることが分った。

また、薄膜被覆トナー 3-1 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分な解像度の画像が得られ、評価結果は○であった。

実施例 3-2

薄膜被覆トナー 3-2

市販の加熱定着方式用粉碎トナーに、以下の様にして尿素系樹脂製の薄膜を被覆した。使用した加熱定着方式用トナーの体積平均粒子径は $8\ \mu\text{m}$ 、軟化温度は 80°C 、結着樹脂はエステル系（ガラス転移温度： 45°C ）であり、色材はカーボンブラックであった。

先ず、尿素 1 モル部とホルムアルデヒド 2 モル部とをアンモニア存在下 75°C で縮合し、粘稠なシロップ状物を得た。これを真空蒸発させ樹脂成分を 60 質量％に調整し、濃縮型尿素系樹脂前駆体を得た。

次に、25 質量％水溶液の 25°C における溶液粘度が $8,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のポリアクリル酸を水に溶解し、pH が 4.5 で濃度が 5 質量％の水系媒体を調製した。この水系媒体 300 質量部に加熱定着方式用トナー 100 質量部を室温で分散し、これに上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体 1.5 質量部（乾燥）を室温で混合した。得られた室温の混合物を 20 分で 50°C に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素系樹脂で被覆した。

引続き、混合物を 70°C まで昇温し、攪拌しながら 2 時間保温した。

その後、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することではなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー3-2を得た。

得られた薄膜被覆トナー3-2の体積平均粒子径を測定すると8.05 μm であり、平均膜厚0.03 μm の薄い薄膜が形成されたと考えられ、薄膜被覆によりトナーの平均粒子径は大きくは変化していないことが分った。また、被覆形成前のトナーの粒子径分布と、被覆形成後のトナーの粒子径分布とを測定したところ、粒子径の分布関数は両者で同様であり、薄膜被覆によりトナーの粒子径分布も大きくは変化していないことが分った。

更に、加熱整形前後のトナーの電子顕微鏡写真より、加熱整形によりトナーの形状が球形に整えられていることを確認した。

加えて、これらの電子顕微鏡写真より、トナーが個別に被覆されており、熱硬化性樹脂からなる薄膜は連続してトナーの表面を被覆していることが分った。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、加熱整形前のトナーの形状因子を計測したところ、真球度(DSF)が0.85以上のトナーが全体に占める割合は68質量%であり、平均丸み度(SFR)は1.7であり、平均表面凹凸度(SFC)は1.

4であった。一方、加熱整形後のトナーの形状因子を計測したところ、真球度(DSF)が0.85以上のトナーが全体に占める割合は87質量%であり、平均丸み度(SFR)は1.2であり、平均表面凹凸度(SFC)は1.1であった。

以上の結果より、トナーの表面に熱硬化性樹脂から主になる表面被膜を形成後、熱硬化性樹脂が熱破壊されない温度範囲で加熱して粉体トナーを熔融することで、トナーの形状を加熱整形でき、真球度が十分に高く、丸み度が十分に高く、表面の凹凸が少ない、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを簡便、安価および十分な生産性で製造できることが分った。

また、薄膜被覆トナー3-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分な解像度の画像が得られ、評価結果は○であった。

実施例 3-3

薄膜被覆トナー 3-3

市販の加熱定着方式用粉碎トナーに、以下の様にして尿素系樹脂製の薄膜を被覆した。使用した加熱定着方式用トナーの体積平均粒子径は8 μm 、軟化温度は80℃、結着樹脂はエステル系(ガラス転移温度: 45℃)であり、色材はカーボンブラックであった。

まず、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000 mPa・sのポリアクリル酸を水に溶解して、10質量%の水系媒体を調製した。この水系媒体300質量部と尿素5質量部とを混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに加熱定着方式用トナー100質量部を室温で分散し、更に、ホルマリン12.5質量部を室温で混合した。得られた室温の混合物を20分で60℃に昇温し1時

間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素系樹脂で被覆した。

引き続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

その後、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することではなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー3-3を得た。

得られた薄膜被覆トナー3-3の体積平均粒子径を測定すると8.05μmであり、平均膜厚0.03μmの薄い薄膜が形成されたと考えられ、薄膜被覆によりトナーの平均粒子径は大きくは変化していないことが分った。また、被覆形成前のトナーの粒子径分布と、被覆形成後のトナーの粒子径分布とを測定したところ、粒子径の分布関数は両者で同様であり、薄膜被覆によりトナーの粒子径分布も大きくは変化していないことが分った。

更に、加熱整形前後のトナーの電子顕微鏡写真より、加熱整形によりトナーの形状が球形に整えられていることを確認した。

加えて、これらの電子顕微鏡写真より、トナーが個別に被覆されており、熱硬化性樹脂からなる薄膜は連続してトナーの表面を被覆していることが分った。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、加熱整形前のトナーの形状因子を計測したところ、真球度（DSF）が0.85以上のトナーが全体に占める割合は68質量%であり、平均丸み度（SFR）は1.7であり、平均表面凹凸度（SFC）は1.4であった。一方、加熱整形後のトナーの形状因子を計測したところ、真球度（DSF）が0.85以上のトナーが全体に占める割合は87質量%であり、平均丸み度（SFR）は1.2であり、平均表面凹凸度（SFC）は1.1であった。

以上の結果より、トナーの表面に熱硬化性樹脂から主になる表面被膜を形成後、熱硬化性樹脂が熱破壊されない温度範囲で加熱して粉体トナーを熔融することで、トナーの形状を加熱整形でき、真球度が十分に高く、丸み度が十分に高く、表面の凹凸が少ない、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを簡便、安価および十分な生産性で製造できることが分った。

また、薄膜被覆トナー3-3について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分な解像度の画像が得られ、評価結果は○であった。

実施例 3-4

薄膜被覆トナー 3-4

市販の加熱定着方式用粉砕トナーに、以下の様にして尿素系樹脂製の薄膜を被覆した。使用した加熱定着方式用トナーの体積平均粒子径は8 μm 、軟化温度は80℃、結着樹脂はエステル系（ガラス転移温度：45℃）であり、色材はカーボンブラックであった。

先ず、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000 mPa・sのポリアクリル酸を水に溶解して、10質量%の水系媒体を調製した。この水系媒体300質量部と尿素5質量部とハイドロキノロン。

5質量部とを混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに加熱定着方式用トナー100質量部を室温で分散し、更に、ホルマリン12.5質量部を室温で混合した。得られた室温の混合物を20分で60℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素系樹脂で被覆した。

引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

その後、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー3-4を得た。

得られた薄膜被覆トナー3-4の体積平均粒子径を測定すると8.05μmであり、平均膜厚0.03μmの薄い薄膜が形成されたと考えられ、薄膜被覆によりトナーの平均粒子径は大きくは変化していないことが分った。また、被覆形成前のトナーの粒子径分布と、被覆形成後のトナーの粒子径分布とを測定したところ、粒子径の分布関数は両者で同様であり、薄膜被覆によりトナーの粒子径分布も大きくは変化していないことが分った。

更に、加熱整形前後のトナーの電子顕微鏡写真より、加熱整形によりトナーの形状が球形に整えられていることを確認した。

加えて、これらの電子顕微鏡写真より、トナーが個別に被覆されており、熱硬化性樹脂からなる薄膜は連続してトナーの表面を被覆している

ことが分った。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、加熱整形前のトナーの形状因子を計測したところ、真球度 (D S F) が 0.85 以上のトナーが全体に占める割合は 68 質量%であり、平均丸み度 (S F R) は 1.7 であり、平均表面凹凸度 (S F C) は 1.4 であった。一方、加熱整形後のトナーの形状因子を計測したところ、真球度 (D S F) が 0.85 以上のトナーが全体に占める割合は 87 質量%であり、平均丸み度 (S F R) は 1.2 であり、平均表面凹凸度 (S F C) は 1.1 であった。

以上の結果より、トナーの表面に熱硬化性樹脂から主になる表面被膜を形成後、熱硬化性樹脂が熱破壊されない温度範囲で加熱して粉体トナーを溶融することで、トナーの形状を加熱整形でき、真球度が十分に高く、丸み度が十分に高く、表面の凹凸が少ない、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを簡便、安価および十分な生産性で製造できることが分った。

また、薄膜被覆トナー 3-4 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分な解像度の画像が得られ、評価結果は○であった。

実施例 3-5

薄膜被覆トナー 3-5

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加熱して 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルパレロニトリル) 2.3 質量部を添

加し、更にアクリル系モノマーでシード重合して、体積平均粒子径 $8 \mu\text{m}$ の重合トナーを製造した。

これを室温まで冷却し、重合トナーを単離することなく、薄膜被覆トナー 3-2 の場合と同様にして、生産性良好に薄膜被覆トナー 3-5 を得た。

得られた薄膜被覆トナー 3-5 の体積平均粒子径を測定すると $8.05 \mu\text{m}$ であり、平均膜厚 $0.03 \mu\text{m}$ の薄い薄膜が形成されたと考えられた。

また、電子顕微鏡写真より、加熱整形によりトナーの形状が球形に整えられていること、トナーが個別に被覆されており熱硬化性樹脂からなる薄膜は連続してトナーの表面を被覆していることを確認した。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

更に、薄膜被覆トナー 3-5 の形状因子を計測したところ、真球度 (DSF) が 0.85 以上のトナーが全体に占める割合は 87 質量%であり、平均丸み度 (SFR) は 1.2 であり、平均表面凹凸度 (SFC) は 1.1 であった。

加えて、薄膜被覆トナー 3-5 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分な解像度の画像が得られ、評価結果は○であった。

以上より、トナーの表面に熱硬化性樹脂から主になる表面被膜を形成し、熱硬化性樹脂が熱破壊されない温度範囲で加熱して粉体トナーを溶融することで、真球度が十分に高く、丸み度が十分に高く、表面の凹凸が少ない、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを簡便、安価および十分な生産性で製造でき、トナーの十分な搬送性と、画像の十分

な解像度を実現できることが分かる。

実施例 4-1-1

薄膜被覆トナー 4-1-1

スチレン単量体 100 質量部および n -ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加温して 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

得られた重合トナー 1 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8, 000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 4.5 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名: ミルベン 607) 8.2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4, 000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを 40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 4-1-1 を得た。

得られた薄膜被覆トナー 4-1-1 の体積平均粒子径を測定すると 8 μm であり、薄膜の平均膜厚は 0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー 4-1-1 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例 4-1-2

薄膜被覆トナー 4-1-2

スチレン単量体 100 質量部および n -ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加温して 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

得られた重合トナー 1 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ のポリアクリル酸を pH が 4.5 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物 (昭和高分子社製、商品名: ミルベン 607) 8.2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

更に、引続き、混合物を 70℃まで昇温し、攪拌しながら 2 時間保温した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心

により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-1-2を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-1-2の体積平均粒子径を測定すると8 μm であり、薄膜の平均膜厚は0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-1-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

濃縮型尿素系樹脂前駆体の調製

まず、尿素1モル部とホルムアルデヒド2モル部とをアンモニア存在下75℃で縮合し、粘稠なシロップ状物を得た。これを真空蒸発させ樹脂成分を60質量%に調整し、濃縮型尿素系樹脂前駆体を得た。

実施例4-2-1

薄膜被覆トナー4-2-1

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加熱して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3質量部を添

加し重合して、重合トナー 1 次粒子（ガラス転移温度：45℃）を調製した。

得られた重合トナー 1 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量% 水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 3.6 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体 1.5 質量部（乾燥）を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除く操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを 40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 4-2-1 を得た。

得られた薄膜被覆トナー 4-2-1 の体積平均粒子径を測定すると 8 μm であり、薄膜の平均膜厚は 0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー 4-2-1 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例 4-2-2薄膜被覆トナー 4-2-2

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加熱して 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

得られた重合トナー 1 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8, 000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 3.6 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体 1.5 質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

更に、引続き、混合物を 70℃まで昇温し、攪拌しながら 2 時間保温した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4, 000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを 40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはない、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 4-2-2 を得た。

得られた薄膜被覆トナー 4-2-2 の体積平均粒子径を測定すると 8 μm であり、薄膜の平均膜厚は 0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー 4-2-2 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例 4-3-1

薄膜被覆トナー 4-3-1

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加熱して 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

得られた重合トナー 1 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa·s のポリアクリル酸を濃度が 5 質量%となるよう添加し、尿素 5 質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液により pH を 3.2 とした。これに、ホルマリン 12.5 質量部を室温で混合し、20 分で 60℃に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除

去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-3-1を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-3-1の体積平均粒子径を測定すると8 μm であり、薄膜の平均膜厚は0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-3-1について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例4-3-2

薄膜被覆トナー4-3-2

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、重合トナー1次粒子(ガラス転移温度:45℃)を調製した。

得られた重合トナー1次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ のポリアクリル酸を濃度が5質量%となるよう添加し、尿素5質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに、ホルマリン12.5質量部を室温で混合し、20分で60℃に昇温し1時間で樹脂化

反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはない、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-3-2を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-3-2の体積平均粒子径を測定すると8 μm であり、薄膜の平均膜厚は0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-3-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例4-4-1

薄膜被覆トナー4-4-1

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添

加し重合して、体積平均粒子径 $0.7 \mu\text{m}$ の重合トナー 1 次粒子（ガラス転移温度： 45°C ）を調製した。

この重合トナー 1 次粒子の分散液 100 mL に、ブチルアルコール 15 mL 及びペンチルアルコール 3 mL の混合物を撹拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30 mL を撹拌しながら添加して、重合トナー 2 次粒子（ガラス転移温度： 45°C ）を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、 25 質量% 水溶液の 25°C における溶液粘度が $8,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ のポリアクリル酸を pH が 4.5 で濃度が 5 質量% となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物（昭和高分子社製、商品名：ミルベン 607） 8.2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55°C に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

そして、混合物を室温まで冷却し、 $4,000 \text{ rpm}$ で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを 40°C で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 4-4-1 を得た。

得られた薄膜被覆トナー 4-4-1 の体積平均粒子径を測定すると $8 \mu\text{m}$ であり、薄膜の平均膜厚は $0.03 \mu\text{m}$ であった。なお、表面被膜

が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー 4-4-1 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例 4-4-2

薄膜被覆トナー 4-4-2

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加熱して 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0.7 μm の重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

この重合トナー 1 次粒子の分散液 100 mL に、ブチルアルコール 15 mL 及びペンチルアルコール 3 mL の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30 mL を攪拌しながら添加した。その後、分散液を 80℃に加熱し、重合トナー 2 次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 4.5 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名: ミルベン 607) 8.2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で

被覆した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-4-2を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-4-2の体積平均粒子径を測定すると8 μm であり、薄膜の平均膜厚は0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-4-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例 4-4-3

薄膜被覆トナー 4-4-3

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7 μm の重合トナー1次粒子(ガラス転移温度:45℃)を調製した。

この重合トナー１次粒子の分散液１００ｍＬに、ブチルアルコール１５ｍＬ及びペンチルアルコール３ｍＬの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール３０ｍＬを攪拌しながら添加して、重合トナー２次粒子（ガラス転移温度：４５℃）を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー２次粒子の分散液３００質量部に、２５質量％水溶液の２５℃における溶液粘度が８，０００ｍＰａ・ｓのポリアクリル酸をｐＨが４．５で濃度が５質量％となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物（昭和高分子社製、商品名：ミルペン６０７）８．２質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を２０分で５５℃に昇温し１時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

更に、引続き、混合物を７０℃まで昇温し、攪拌しながら２時間保温した。

そして、混合物を室温まで冷却し、４，０００ｒｐｍで１０分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を４回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを４０℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー４－４－３を得た。

得られた薄膜被覆トナー４－４－３の体積平均粒子径を測定すると８μｍであり、薄膜の平均膜厚は０．０３μｍであった。なお、表面被膜

が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー 4-4-3 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例 4-4-4

薄膜被覆トナー 4-4-4

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加熱して 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0.7 μm の重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

この重合トナー 1 次粒子の分散液 100 mL に、ブチルアルコール 15 mL 及びペンチルアルコール 3 mL の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30 mL を攪拌しながら添加した。その後、分散液を 80℃に加熱し、重合トナー 2 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 4.5 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物 (昭和高分子社製、商品名: ミルベン 607) 8.2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で

被覆した。

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-4-4を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-4-4の体積平均粒子径を測定すると8 μm であり、薄膜の平均膜厚は0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-4-4について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例4-4-5～4-4-8

薄膜被覆トナー4-4-5～4-4-8

重合トナー2次粒子を調製する際にアルコール類の代わりに塩化カリウム5質量部を添加する以外は、薄膜被覆トナー4-4-1～4-4-4の場合と同様に、薄膜被覆トナー4-4-5～4-4-8を、それぞれ作製した。得られたトナーについて画像形成性を試験したが、ト

ナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

濃縮型尿素系樹脂前駆体の調製

先ず、尿素1モル部とホルムアルデヒド2モル部とをアンモニア存在下75℃で縮合し、粘稠なシロップ状物を得た。これを真空蒸発させ樹脂成分を60質量%に調整し、濃縮型尿素系樹脂前駆体を得た。

実施例4-5-1

薄膜被覆トナー4-5-1

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加熱して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7μmの重合トナー1次粒子(ガラス転移温度:45℃)を調製した。

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加して、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度:45℃)を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa・sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し3時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-5-1を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-5-1の体積平均粒子径を測定すると8 μ mであり、薄膜の平均膜厚は0.03 μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-5-1について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例4-5-2

薄膜被覆トナー4-5-2

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7 μ mの重合トナー1次粒子(ガラス転移温度:45℃)を調製した。

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール1

5 mL及びペンチルアルコール3 mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30 mLを攪拌しながら添加した。その後、分散液を80℃に加熱し、重合トナー2次粒子（ガラス転移温度：45℃）を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000 mPa・sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部（乾燥）を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し3時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはない、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-5-2を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-5-2の体積平均粒子径を測定すると8 μm であり、薄膜の平均膜厚は0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-5-2について画像形成性を試験したが、

トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例 4-5-3

薄膜被覆トナー 4-5-3

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加温して 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0.7 μm の重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

この重合トナー 1 次粒子の分散液 100 mL に、ブチルアルコール 15 mL 及びペンチルアルコール 3 mL の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30 mL を攪拌しながら添加して、重合トナー 2 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 3.6 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体 1.5 質量部 (乾燥) を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

更に、引続き、混合物を 70℃まで昇温し、攪拌しながら 2 時間保温した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを

回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはない、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-5-3を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-5-3の体積平均粒子径を測定すると8μmであり、薄膜の平均膜厚は0.03μmであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-5-3について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例4-5-4

薄膜被覆トナー4-5-4

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7μmの重合トナー1次粒子(ガラス転移温度:45℃)を調製した。

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加した。その後、

分散液を80℃に加熱し、重合トナー2次粒子（ガラス転移温度：45℃）を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000 mPa・sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部（乾燥）を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-5-4を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-5-4の体積平均粒子径を測定すると8μmであり、薄膜の平均膜厚は0.03μmであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-5-4について画像形成性を試験したが、

トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例 4-5-5~4-5-8

薄膜被覆トナー 4-5-5~4-5-8

重合トナー 2 次粒子を調製する際にアルコール類の代わりに塩化カリウム 5 質量部を添加する以外は、薄膜被覆トナー 4-5-1~4-5-4 の場合と同様にして、薄膜被覆トナー 4-5-5~4-5-8 を、それぞれ作製した。得られたトナーについて画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例 4-6-1

薄膜被覆トナー 4-6-1

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加温して 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルパレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0.7 μm の重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

この重合トナー 1 次粒子の分散液 100 mL に、ブチルアルコール 15 mL 及びベンチルアルコール 3 mL の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30 mL を攪拌しながら添加して、重合トナー 2 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を濃度が 5 質量%となる

よう添加し、尿素5質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに、ホルマリン12.5質量部を室温で混合し、20分で60℃に昇温し3時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-6-1を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-6-1の体積平均粒子径を測定すると8μmであり、薄膜の平均膜厚は0.03μmであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-6-1について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例4-6-2

薄膜被覆トナー4-6-2

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2、

2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ の重合トナー1次粒子(ガラス転移温度: 45°C)を調製した。

この重合トナー1次粒子の分散液 100mL に、ブチルアルコール 15mL 及びペンチルアルコール 3mL の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30mL を攪拌しながら添加した。その後、分散液を 80°C に加熱し、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度: 45°C)を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液 300 質量部に、 25 質量%水溶液の 25°C における溶液粘度が $8,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のポリアクリル酸を濃度が 5 質量%となるよう添加し、尿素 5 質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液により pH を 3.2 とした。これに、ホルマリン 12.5 質量部を室温で混合し、 20 分で 60°C に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

そして、混合物を室温まで冷却し、 $4,000\text{rpm}$ で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを 40°C で加熱乾燥したが結着などが発生することなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー $4-6-2$ を得た。

得られた薄膜被覆トナー $4-6-2$ の体積平均粒子径を測定すると 8

μm であり、薄膜の平均膜厚は $0.03\mu\text{m}$ であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-6-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、 100°C での定着が可能であった。

実施例4-6-3

薄膜被覆トナー4-6-3

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、 60°C に加熱して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ の重合トナー1次粒子(ガラス転移温度: 45°C)を調製した。

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及びベンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加して、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度: 45°C)を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の 25°C における溶液粘度が8,000mPa・sのポリアクリル酸を濃度が5質量%となるよう添加し、尿素5質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに、ホルマリン12.5質量部を室温で混合し、20分で 60°C に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、撹拌しながら2時間保温した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはない、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-6-3を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-6-3の体積平均粒子径を測定すると8μmであり、薄膜の平均膜厚は0.03μmであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-6-3について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

実施例4-6-4

薄膜被覆トナー4-6-4

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7μmの重合トナー1次粒子(ガラ

ス転移温度：45℃）を調製した。

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加した。その後、分散液を80℃に加熱し、重合トナー2次粒子（ガラス転移温度：45℃）を調製した。

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa・sのポリアクリル酸を濃度が5質量%となるよう添加し、尿素5質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに、ホルマリン12.5質量部を室温で混合し、20分で60℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-6-4を得た。

得られた薄膜被覆トナー4-6-4の体積平均粒子径を測定すると8

μm であり、薄膜の平均膜厚は $0.03\mu\text{m}$ であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

また、薄膜被覆トナー4-6-4について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、 100°C での定着が可能であった。

実施例4-6-5~4-6-8

薄膜被覆トナー4-6-5~4-6-8

重合トナー2次粒子を調製する際にアルコール類の代わりに塩化カリウム5質量部を添加する以外は、薄膜被覆トナー4-6-1~4-6-4の場合と同様にして、薄膜被覆トナー4-6-5~4-6-8を、それぞれ作製した。得られたトナーについて画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、 100°C での定着が可能であった。

以上より、重合トナー及び重合凝集トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することで、重合トナー及び重合凝集トナーの低ブロッキング性および低温定着を両立できることが分かる。

特に、軟化温度の低い重合トナー及び重合凝集トナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いブロッキング性を両立できることが分かる。

この様に、軟化温度およびブロッキング性が低い表面被覆重合トナー及び表面被覆重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できることが分

かる。

産業上の利用可能性

低融点粉体トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することで、粉体トナーの軟化温度を上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現できる。この結果、低温定着を実現でき、この効果は、熱硬化性樹脂が尿素系樹脂の場合や、粉体トナーが重合トナーの場合、特に顕著である。この様な、軟化温度およびブロッキング性が低い表面被覆粉体トナーを使用すれば、低温定着を実現できるため、定着に要する熱エネルギーを低減でき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。

請 求 の 範 囲

1. 軟化温度が40～150℃の粉体トナーが、熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により実質的に連続して表面被覆された薄膜被覆トナー。
2. 定着温度は145℃以下である請求項1記載の薄膜被覆トナー。
3. 前記熱硬化性樹脂は尿素系樹脂またはメラミン系樹脂である請求項1又は2記載の薄膜被覆トナー。
4. 前記尿素系樹脂は、濃縮型尿素系樹脂前駆体を前記粉体トナーの表面で前記粉体トナーを溶融することなく樹脂化して形成される請求項3記載の薄膜被覆トナー。
5. 前記尿素系樹脂は、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方とを含む尿素系樹脂前駆体混合物を、前記粉体トナーの表面で前記粉体トナーを溶融することなく樹脂化して形成される請求項3記載の薄膜被覆トナー。
6. 前記薄膜の平均膜厚は0.005～1μmである請求項1乃至5何れか記載の薄膜被覆トナー。
7. 前記粉体トナーは重合トナーである請求項1乃至6何れか記載の薄膜被覆トナー。

8. 前記重合トナーは、重合トナー 1 次粒子が凝集した重合トナー 2 次粒子である請求項 7 記載の薄膜被覆トナー。

9. 下記の式 I で定義される真球度 (DSF) が 0.85 以上である請求項 1 乃至 8 何れか記載の薄膜被覆トナー。

$$DSF = m / M \quad I$$

但し、m はトナーの投影像の最小短径であり、M は該トナーの投影像の最大長径である。

10. 分散剤が溶解している水系媒体に粉体トナーを固体状態で分散する工程と、

該分散物に熱硬化性樹脂のモノマー又はプレポリマーを混合する工程と、
該粉体トナーを溶融することなく、該原料を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該粉体トナーの表面に被覆する工程と
を具備する薄膜被覆トナーの製造方法。

11. 結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を乳化重合して粉体トナーの分散物を調製する工程と、

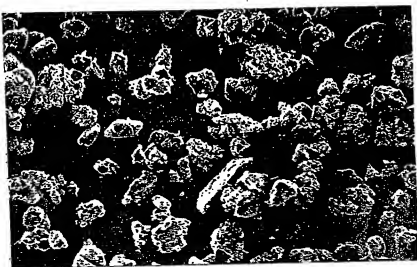
該粉体トナー分散物に熱硬化性樹脂の原料である熱硬化性樹脂モノマー又は熱硬化性樹脂プレポリマーを混合する工程と、
該粉体トナーを溶融することなく、該熱硬化性樹脂モノマー又は該熱硬化性樹脂プレポリマーを樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該粉体トナーの表面に被覆する工程と
を具備する薄膜被覆トナーの製造方法。

12. 更に、前記粉体トナーを凝集する工程を具備する請求項10又は11記載の薄膜被覆トナーの製造方法。

13. 更に、前記薄膜が熱破壊されない温度範囲で過熱して前記粉体トナーを熔融する工程を具備する請求項10乃至12何れか記載の薄膜被覆トナーの製造方法。

Fig. 1

(a)



(b)

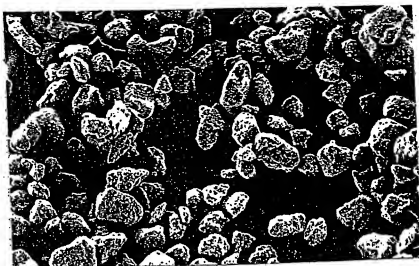


Fig. 2

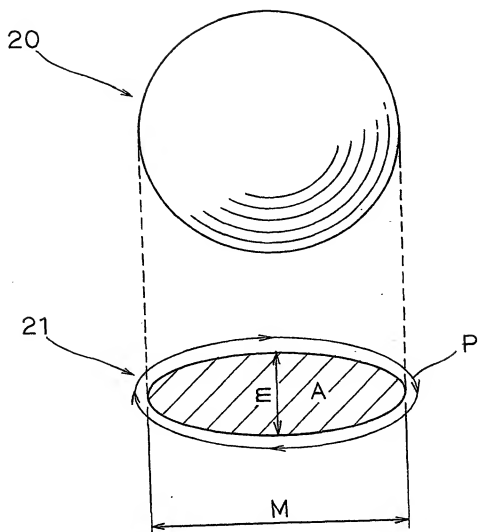


Fig. 3

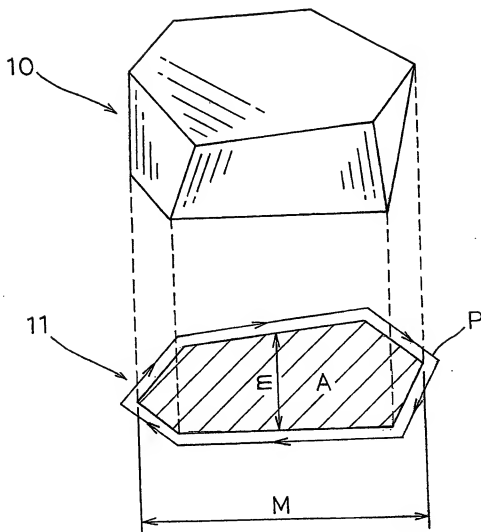


Fig. 4

(a)



(b)

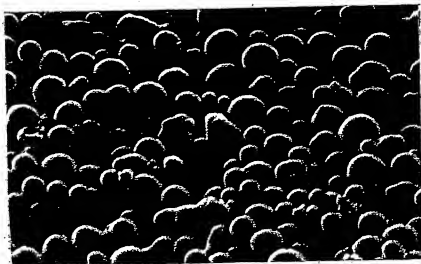
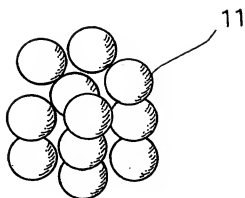


Fig. 5

(a)



(b)

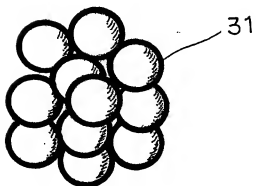
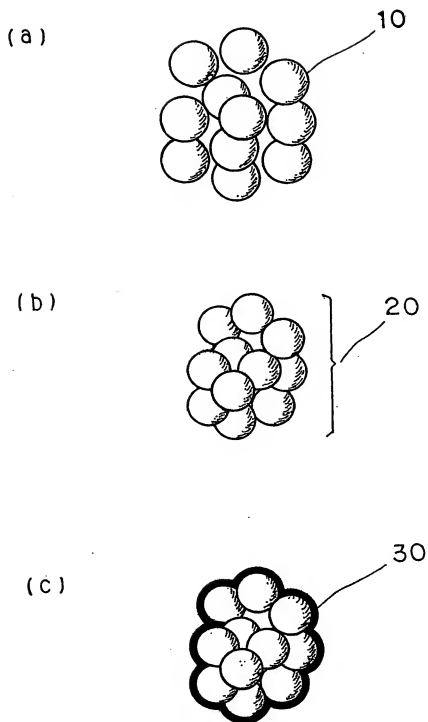


Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G03G9/093, G03G9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ G03G9/093, G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-185651 A (Minolta Camera Co., Ltd.),	1, 3, 6, 7, 9 2, 8
Y	25 July, 1989 (25.07.89), Full text (Family: none)	
X	JP 1-185650 A (Minolta Camera Co., Ltd.),	1, 3, 6, 7, 9 2, 8
Y	25 July, 1989 (25.07.89), Full text (Family: none)	
Y	JP 2002-82487 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 March, 2002 (22.03.02), Full text & EP 1109069 A & US 20020042012 A	1-3, 6-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2003 (04.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 60-198554 A (Konishiroku Shashin Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 October, 1985 (08.10.85), Full text (Family: none)	1-3, 6, 7, 9 4, 5, 8, 10-13
A	JP 8-87127 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 02 April, 1996 (02.04.96), Full text & US 5639582 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/093
Int. Cl⁷ G03G 9/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/093
Int. Cl⁷ G03G 9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 1-185651 A (ミノルタカメラ株式会社) 198 9.07.25、全文、ファミリーなし	1,3,6,7,9 2,8
X Y	JP 1-185650 A (ミノルタカメラ株式会社) 198 9.07.25、全文、ファミリーなし	1,3,6,7,9 2,8
Y	JP 2002-82487 A (三菱化学株式会社) 2002. 03.22、全文 & EP 1109069 A & US 2 0020042012 A	1-3,6-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」 国際出願日目の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04.12.03

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JPO)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 浅野 美奈
電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 60-198554 A (小西六写真工業株式会社) 1985. 10. 08、全文、ファミリーなし	1-3, 6, 7, 9 4, 5, 8, 10-13
A	JP 8-87127 A (富士ゼロックス) 1996. 04. 02、全文 & US 5639582 A	1-13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.